

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Burch, J. G. et al.
703-205 5000
0649-0710P
Hidekazu, Sakai et al.
09/163, 535
Att #3
2002

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年12月21日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第363003号

出 願 人

Applicant (s):

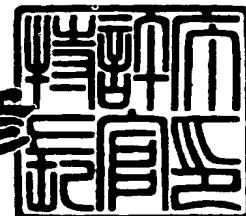
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED
APR 14 2000
TC 1700 MAIL ROOM

2000年 3月17日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3018570

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-30941

【提出日】 平成10年12月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 7/22
G03C 1/12

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 高田 清人

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 木村 桂三

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 高橋 修

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100073874

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 萩野 平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100066429

【弁理士】

【氏名又は名称】 深沢 敏男

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

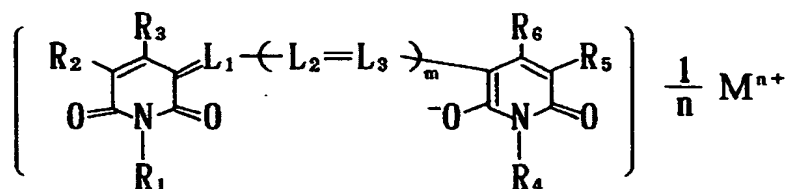
【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透過型支持体上にイエロー、マゼンタまたはシアン色素形成カプラーのいずれかをそれぞれ含有し、かつ互いに感色性の異なるハロゲン化銀乳剤粒子を含有する少なくとも 3 種の感光性親水性コロイド層、および少なくとも 1 種の非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、いずれかの層に少なくとも 1 種の下記一般式 (I) で表される化合物を含有し、該非感光性親水性コロイド層の少なくとも 1 層に 40℃ 以上の熱処理工程を経て調整された下記一般式 (II) で表される染料の固体微粒子分散物を含み、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の皮膜 pH が 4.6 ~ 6.4 であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)

【化 1】

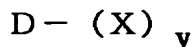


一般式 (I) 中、 R_1 および R_4 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-NR_7R_8$ 、 $-NR_7CONR_7R_8$ 、 $-NR_8COR_9$ または $-NR_8SO_2R_9$ を表し、 R_2 および R_5 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、スルホ基、 $-NR_7R_8$ 、 $-NR_8COR_9$ 、 $-NR_8SO_2R_9$ 、 $-NR_7CONR_7R_8$ 、 $-CO_2R_7$ 、 $-CONR_7R_8$ 、 $-COR_9$ 、 $-SO_2R_9$ または $-SO_2NR_7R_8$ を表し、 R_3 および R_6 はそれぞれ独立に $-OR_7$ 、 $-CO_2R_7$ 、 $-COR_9$ 、 $-CONR_7R_8$ 、 $-NR_7R_8$ 、 $-NR_8COR_9$ 、 $-NR_8SO_2R_9$ 、 $-NR_7CONR_7R_8$ 、 $-SO_2R_9$ 、 $-SO_2NR_7R_8$ 又はシアノ基を表す。ここで、 R_7 および R_8 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、 R_9 は脂肪族基または芳香族基を表し、 R_7 と R_8 または R_8 と R_9

が互いに連結して5または6員環を形成しても良い。

L_1 、 L_2 および L_3 は互いに独立してメチン基を表し、 m は0、1または2を表し、 M^{n+} は n 価のカチオンを表し、 n は1、2または3を表す。

一般式 (II)



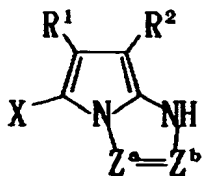
一般式 (II) 中、 D は発色団を有する化合物残基を表し、 X は解離性水素原子または解離性水素原子を有する基を表し、 y は1~7の整数を表す。

【請求項2】 一般式 (I) において、 R_1 および R_4 が少なくとも1個のスルホ基もしくはカルボキシ基を有する基を表すか、または R_2 および R_5 がスルホ基もしくはカルボキシ基を表すか、または R_2 および R_5 が少なくとも1個のスルホ基もしくはカルボキシ基を有する基を表すか、または R_3 および R_6 がカルボキシ基を表すか、または R_3 および R_6 がスルホ基もしくはカルボキシ基を有する基を表すことを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項3】 シアン色素形成カプラーの少なくとも1種が下記一般式 (A) で表されることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (A)

【化2】



一般式 (A) 中、 Z^a および Z^b はそれぞれ $-C(R^3)=$ または $-N=$ を表す。ただし、 Z^a と Z^b のいずれか一方は $-N=$ であり、他方は $-C(R^3)=$ である。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立にハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表し、かつ R^1 と R^2 の σ_p 値の和は0.65以上である。 R^3 は水素原子または置換基を表す。 X は水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱しうる基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 または X の基が2価の基になり、2量体以上の多量体や高分子鎖と結合

して単量体もしくは共重合体を形成しても良い。

【請求項4】 含有するすべてのハロゲン化銀乳剤粒子のハロゲン組成が塩化銀含有率90モル%以上の塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀または塩化銀であることを特徴とする請求項3記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、特に高鮮鋭度であり、更にはラボでの感光材料の取扱い性、すなわち、感光材料の露光時の環境（温度）に対して安定でありまた処理工程の簡易化が可能なハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来技術】

色素画像の鑑賞、記録及び保存に用いられているハロゲン化銀カラー感光材料において、その高画質化は常に望まれ、従来より数多くの研究がなされている。ハロゲン化銀カラー写真感光材料を高画質化する方法としては、イラジエーション防止染料の使用や着色層の付与等によるハレーション防止及び支持体上に塗設された親水性コロイド層自身の薄層化による鮮鋭度の向上、感光性ハロゲン化銀粒子の微粒子化や形成される色素雲の形状の制御による粒状性の改良、得られる発色色素の分光吸収特性に優れた写真用カプラーの採用による色再現性の向上、また、発色現像処理時の染料等の残色による支持体やその上に塗設された親水性コロイド層の不要な着色の防止等が挙げられる。しかも、これらの性能が現像処理時の状況や保存状況によっても変化しないことが重要である。

【0003】

中でも、鮮鋭度の向上は撮影用カラー写真感光材料の様に鑑賞時あるいは鑑賞用の材料に転写する際に拡大される可能性のあるハロゲン化銀カラー写真感光材料や、映画用プリント材料の様に拡大して鑑賞される事を前提としたハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、画質向上のうえで非常に重要な性質である。

【0004】

鮮鋭度を向上させる方法としては、先述したようにハレーションやイラジエーションの防止が有効であり、ハレーション防止に用いられる着色層の付与についても様々な方法が提案・実用されている。このような目的で用いられる着色層は下記のような性能を満足することが要求される。即ち、

(1) 感光材料中のハロゲン化銀乳剤層に対し、化学的に悪影響を与えない事、例えば感度変化やカブリ等を与えない事。

(2) 写真感光材料上に有害な着色を残さないために、写真処理過程で完全に脱色されるか、あるいは写真感光材料中から溶出しやすい事。

(3) 使用目的に応じた適正な分光吸収を有する事。

【0005】

ハレーション防止に関する着色手段の一例として、特定の非感光性親水性コロイド層に微粒子のコロイド銀を含有させる方法が知られているが、現像により生成した銀で情報を記録する方式（例えば黑白写真感光材料やサウンドトラックを有する映画用プリント材料）には原理的に用いることは出来ない。

カーボン微粒子を分散した親水性樹脂（レジン）層を有する支持体を用いる方法も知られているが、この方法では現像処理工程でレジン層を除去するための専用浴を設ける必要があり、発色現像に必要な工程の数が増加するという今日の写真処理の簡易化の流れに逆行する問題を有する。また、カーボンで汚れた多量の水洗水が排水されるので、節水、環境保全から好ましくない。

【0006】

一方、この様な弊害を防止する目的で特定の親水性コロイド層を選択的に着色するいくつかの方法が提案されてきた。これらの方法の例としては、特開昭50-65230号等に記載された親水性コロイド層に染料イオンと反対の荷電を持つ部分を含む親水性ポリマーを媒染剤として共存させ、染料の拡散を防止する方法や、特開昭56-12639号、同55-155350号、同55-155351号、同55-92716号、同63-197943号、同63-27838号、同64-40827号、欧州特許第15,601B1号、同第276,566A1号、国際公開特許88-04794号に記載された染料を特定の親水性コロイド層に固体分散の状態で留める方法が挙げられる。

【0007】

しかし、これらの方法も、鮮鋭度を向上させるために必要な量の染料を添加する場合、写真処理時における染料の溶出速度の低下が避けられず、画質上重要な性質である鮮鋭度と白地着色の低減の両立が困難であった。その為、親水性コロイド層に固体分散の状態に留まりやすく、処理時に脱色または溶出し易い染料の探索が行われ、特開平 2-282244 号記載の染料等が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は透過型カラー写真感光材料、特に映画用カラーフィルムの簡易迅速化の課題に対して、従来のカーボン粒子入りレジンバック層を有する映画用フィルムの代わりに現像処理時の除去適性と鮮鋭度に優れた、40℃以上の熱処理工程を経た染料の固体微粒子分散物を使用したハロゲン化銀カラー写真感光材料を作製した。

【0009】

しかしながら、上記のハロゲン化銀カラー写真感光材料を実用的な観点で詳細に検討した結果、重大な問題があることが判明した。つまり、比較的塗布後経時の長い試料において、実際のラボで朝、ニュートラルなグレーになるように露光条件を合わせた後、昼間に同様な条件で露光を行うとグレーの色味がずれてしまうという問題が生じた。このことはラボの生産性向上および安定した品質の維持にとって重大な問題である。そこで本発明者等はこの問題について更に鋭意検討した結果、以下の事実を明らかにした。

塗布後経時が長い試料においては、露光時の温度依存性が大きく、特にイエローとシアンでの感度変動が大きいことが判った。つまり、温度が低い、特に冬期の朝にニュートラルグレーを合わせた後、温度の上昇した日中に同条件で露光するとイエローとシアンが増感してしまい、結果的にグレーが緑味にずれてしまう現象が起きていることを突き止めた。

上記の問題は前記の固体分散染料を用いない時には起こらなかった。つまり、この問題は処理工程の簡易化を付与した前記固体分散染料を用いる時に特異的に見られる現象であることが判った。

【0010】

従って、本発明の目的は、特に高鮮鋭度であり、更にはラボでの感光材料の取扱性、すなわち感光材料の露光時の環境（温度）に対して安定であり、また処理工程の簡易化が可能なハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

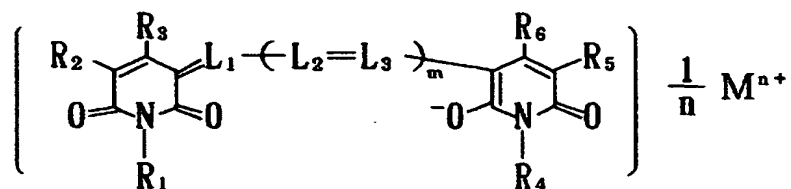
本発明者は上記の問題点に対して鋭意検討した結果、以下に示す方法で本課題が解決されることを見出した。

（1）透過型支持体上にイエロー、マゼンタまたはシアン色素形成カプラーのいずれかをそれぞれ含有し、かつ互いに感色性の異なるハロゲン化銀乳剤粒子を含有する少なくとも3種の感光性親水性コロイド層、および少なくとも1種の非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、いずれかの層に少なくとも1種の下記一般式（I）で表される化合物を含有し、該非感光性親水性コロイド層の少なくとも1層に40℃以上の熱処理工程を経て調整された下記一般式（II）で表される染料の固体微粒子分散物を含み、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の皮膜pHが4.6～6.4であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式（I）

【0012】

【化3】



【0013】

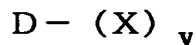
一般式（I）中、 R_1 および R_4 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-\text{NR}_7\text{R}_8$ 、 $-\text{NR}_7\text{CONR}_7\text{R}_8$ 、 $-\text{NR}_8\text{COR}_9$ または $-\text{N}$

$R_8SO_2R_9$ を表し、 R_2 および R_5 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、スルホ基、 $-NR_7R_8$ 、 $-NR_8COR_9$ 、 $-NR_8SO_2R_9$ 、 $-NR_7CONR_7R_8$ 、 $-CO_2R_7$ 、 $-CONR_7R_8$ 、 $-COR_9$ 、 $-SO_2R_9$ または $-SO_2NR_7R_8$ を表し、 R_3 および R_6 はそれぞれ独立に $-OR_7$ 、 $-CO_2R_7$ 、 $-COR_9$ 、 $-CONR_7R_8$ 、 $-NR_7R_8$ 、 $-NR_8COR_9$ 、 $-NR_8SO_2R_9$ 、 $-NR_7CONR_7R_8$ 、 $-SO_2R_9$ 、 $-SO_2NR_7R_8$ 又はシアノ基を表す。ここで、 R_7 および R_8 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、 R_9 は脂肪族基または芳香族基を表し、 R_7 と R_8 または R_8 と R_9 が互いに連結して5または6員環を形成しても良い。

L_1 、 L_2 および L_3 は互いに独立してメチン基を表し、 m は0、1または2を表し、 M^{n+} は n 価のカチオンを表し、 n は1、2または3を表す。

【0014】

一般式 (II)



一般式 (II) 中、 D は発色団を有する化合物残基を表し、 X は解離性水素原子または解離性水素原子を有する基を表し、 y は1~7の整数を表す。

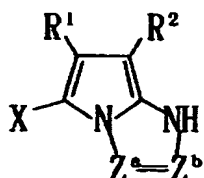
(2) 一般式 (I) において、 R_1 および R_4 が少なくとも1個のスルホ基もしくはカルボキシ基を有する基を表すか、または R_2 および R_5 がスルホ基もしくはカルボキシ基を表すか、または R_2 および R_5 が少なくとも1個のスルホ基もしくはカルボキシ基を有する基を表すか、または R_3 および R_6 がカルボキシ基を表すか、または R_3 および R_6 がスルホ基もしくはカルボキシ基を有する基を表すことを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(3) シアン色素形成カプラーの少なくとも1種が下記一般式 (A) で表されることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (A)

【0015】

【化 4】



【0016】

一般式 (A) 中、 Z^a および Z^b はそれぞれ $-C(R^3)=$ または $-N=$ を表す。ただし、 Z^a と Z^b のいずれか一方は $-N=$ であり、他方は $-C(R^3)=$ である。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立にハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基を表し、かつ R^1 と R^2 の σ_p 値の和は 0.65 以上である。 R^3 は水素原子または置換基を表す。 X は水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱しうる基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 または X の基が 2 価の基になり、2 量体以上の多量体や高分子鎖と結合して単量体もしくは共重合体を形成しても良い。

(4) 含有するすべてのハロゲン化銀乳剤粒子のハロゲン組成が塩化銀含有率 90 モル% 以上の塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀または塩化銀であることを特徴とする請求項 3 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

まず、一般式 (I) で表される化合物について詳細に説明する。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 または R_9 で表される脂肪族基は各々無置換のアルキル基（例えば、メチル、 n -ブチル、イソプロピル、 sec -ブチル、 n -ヘキシル）、置換アルキル基（置換基としては F、Cl、Br 等のハロゲン原子（例えば、2-クロロメチル、トリフルオロメチル、ジフルオロメチル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル）、フェニル基（例えば、ベンジル、フェネチル、4-クロロベンジル、4-メトキシベンジル、2-スルホベンジル、4-スルホベンジル、4-スルホフェネチル、4-スルホプロピルオキシ

ベンジル、水酸基（例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）、シアノ基（例えば、2-シアノエチル）、カルボキシ基（例えば、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル、4-カルボキシブチル）、スルホ基（例えば、スルホメチル、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、6-スルホヘキシル）、アルコキシ基（例えば、2-メトキシエチル、2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル、2-エトキシエチル）、アミノ基（例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ）またはエステル基（例えば、エトキシカルボニルメチル、2-メトキシカルボニルエチル）が好ましい。} またはシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル）が好ましい。

【0018】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 または R_9 で表される芳香族基は、各々無置換のアリール基（例えば、フェニル、ナフチル）または置換アリール基（置換基として、スルホ基（例えば、3-スルホフェニル、4-スルホフェニル、2,5-ジスルホフェニル、3,5-ジスルホフェニル、2,4-ジスルホフェニル）、カルボキシ基（例えば、2-カルボキシフェニル、4-カルボキシフェニル）、アルコキシ基（例えば、4-メトキシフェニル、4-（3-スルホプロピルオキシ）フェニル、4-メトキシ-3-スルホフェニル、アルキル基（例えば、p-トリル、2-メチル-4-スルホフェニル）、水酸基（例えば、3-ヒドロキシフェニル、4-ヒドロキシフェニル）、アミノ基（例えば、4-ジメチルアミノフェニル、4-ジエチルアミノフェニル、3-〔N-メチル-N-（2-スルホエチル）アミノ〕フェニル、シアノ基（例えば、4-シアノフェニル）またはエステル基（例えば、4-エトキシカルボニルフェニル）が好ましい。}

【0019】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 または R_6 で表される複素環基は、各々少なくとも1個の窒素原子を含む5ないし6員環複素環基（例えば、2-ピリジル、5-スルホベンゾイミダゾール-2-イル、5-カルボキシベンゾチアゾール-2-イル、モルホリノ、ピペリジノ）が好ましい。

R_7 と R_8 または R_8 と R_9 が連結して形成される5または6員環として、例えば

ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ピロリドン環等を挙げることができる。

L_1 、 L_2 または L_3 で表されるメチン基は好ましくは無置換のメチン基を表すが、置換基（例えば、メチル、エチル、スルホエチル、塩素原子、シアノ等）を有していても良い。

M^{n+} は n 価（ここでは n は1、2または3を表す。）のカチオン（例えば、 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 $NH(C_2H_5)_3^+$ 、 $(^nC_4H_9)_4N^+$ 、ピリジニウムカチオン、 $(C_6H_5)_4P^+$ 、 $(HOCH_2)_4P^+$ ）を表す。

一般式（I）で表される化合物がスルホ基またはカルボキシ基を有するときは、これらの基は遊離の酸でも塩基（例えば、 Na 、 K 、 NH_4 等の無機またはトリエチルアンモニウム、ピリジニウム等の有機アミン塩を形成していても良い。

【0020】

一般式（I）で表される化合物の中で好ましいものは、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 または R_6 がスルホ基もしくはカルボキシル基を表すか、または少なくとも1個のスルホ基もしくはカルボキシル基を有する基を表すものであり、更に好ましくは R_2 および R_5 がシアノ基もしくは置換もしくは無置換のカルバモイル基を表し、 R_1 および R_4 が少なくとも1個のスルホ基もしくはカルボキシル基を有する基を表すものであり、また更に好ましくは R_2 および R_5 がシアノ基または置換もしくは無置換のカルバモイル基を表し、 R_1 および R_4 が少なくとも1個のスルホ基もしくはカルボキシル基を有する基を有する脂肪族基または芳香族基を表し、 R_3 および R_6 が脂肪族基または芳香族基を表すものである。

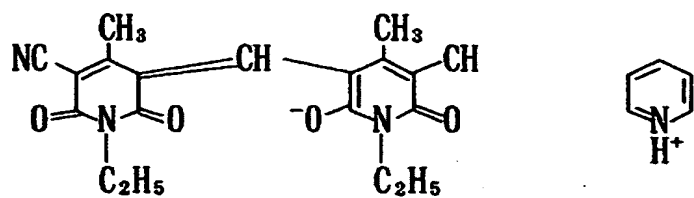
【0021】

以下に一般式（I）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

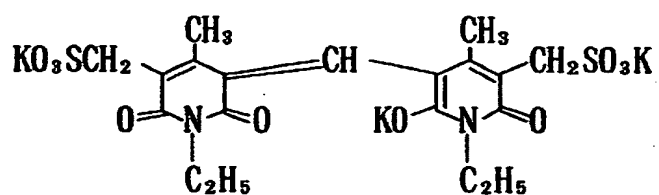
【0022】

【化 5】

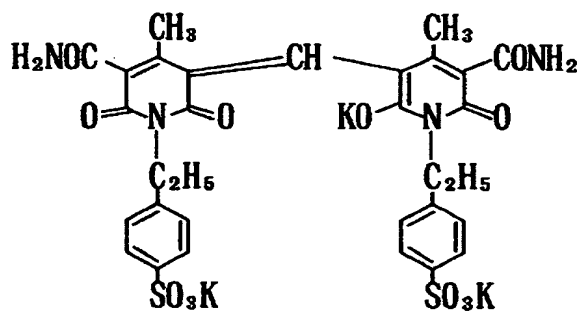
I-1



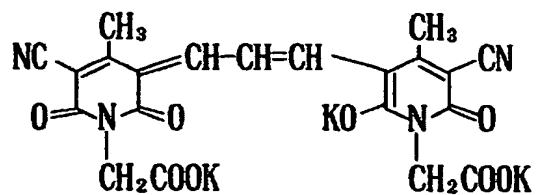
I-2



I-3



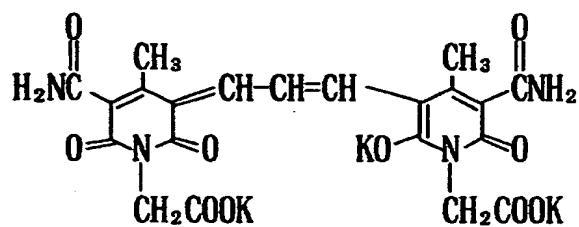
I-4



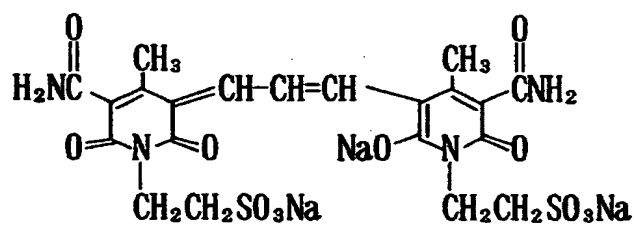
【0023】

【化 6】

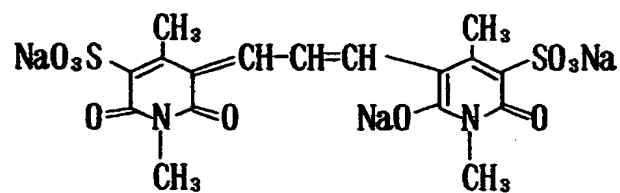
I-5



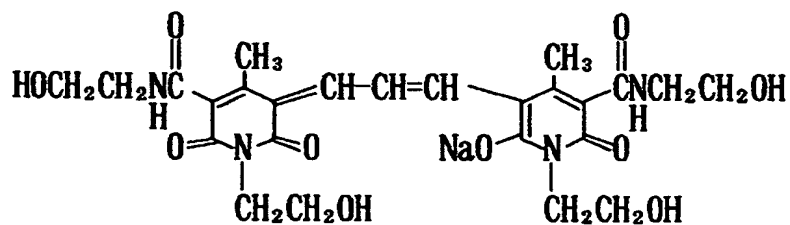
I-6



I-7



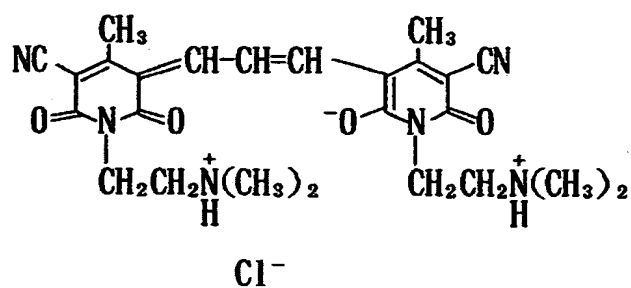
I-8



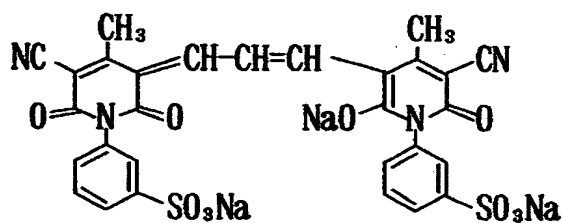
【0024】

【化 7】

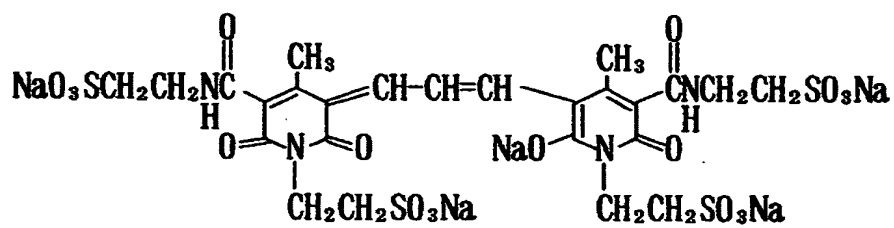
I-9



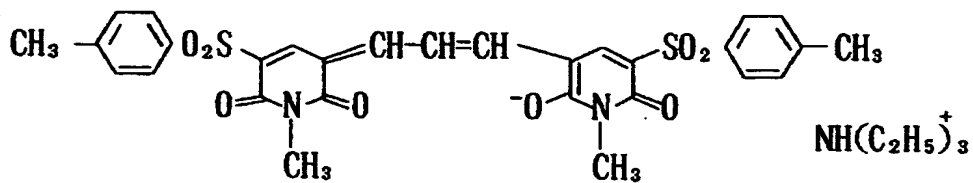
I-10



I-11



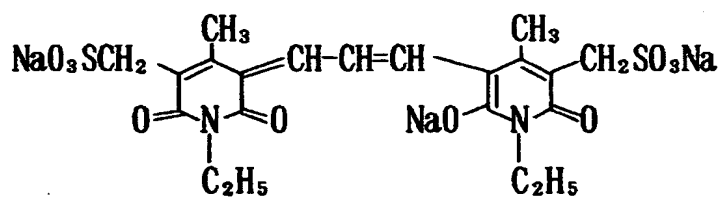
I-12



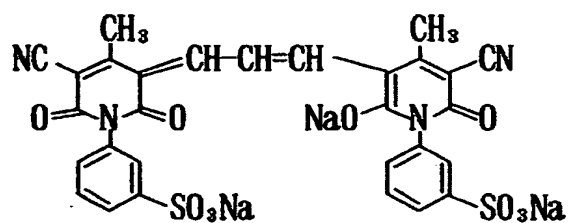
【0025】

【化 8】

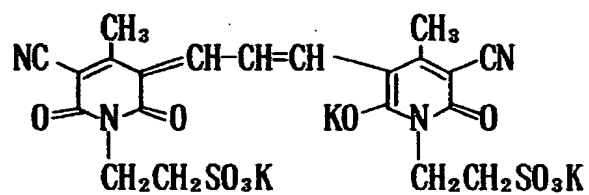
I-13



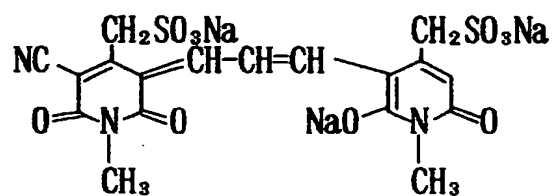
I-14



I-15



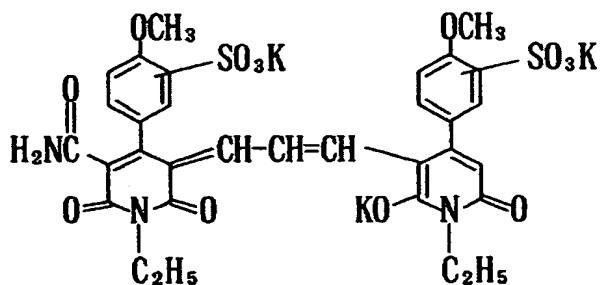
I-16



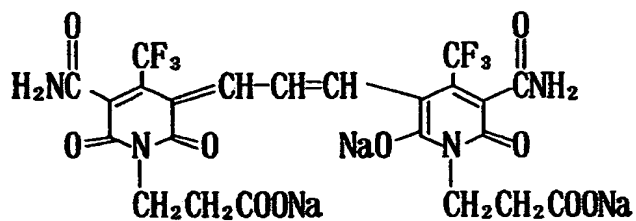
【0026】

【化9】

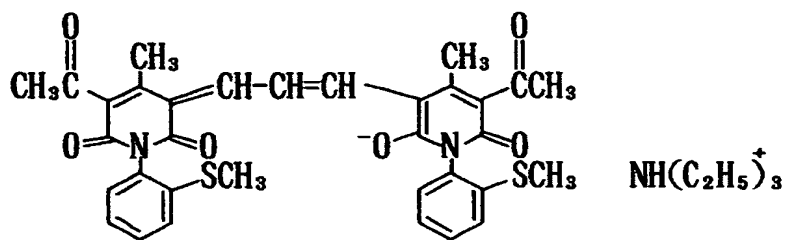
I-17



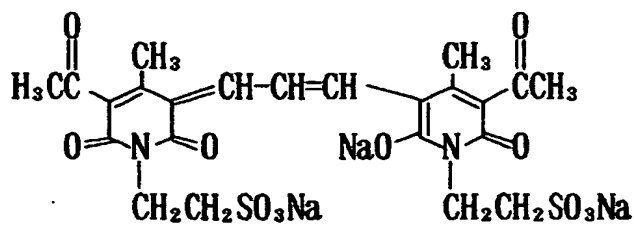
I-18



I-19



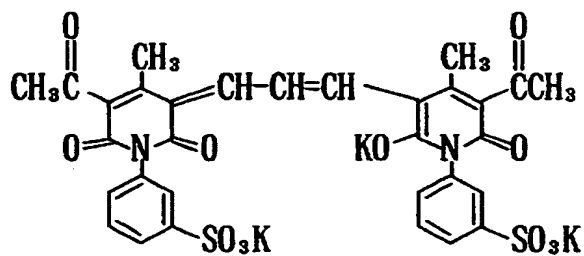
I-20



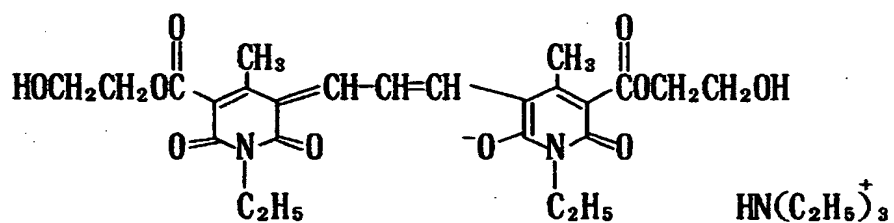
【0027】

【化 10】

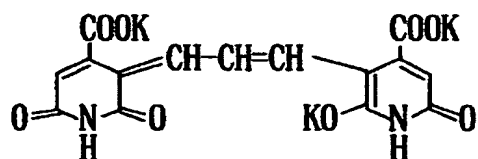
I-21



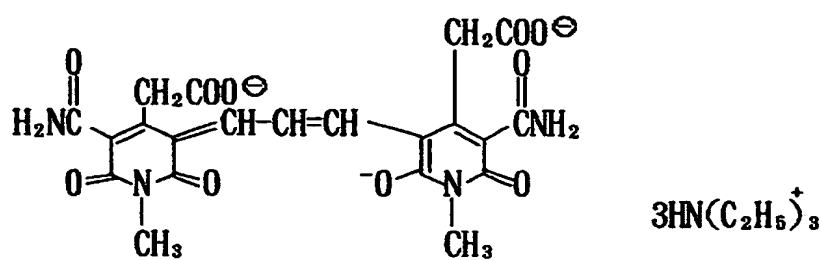
I-22



I-23



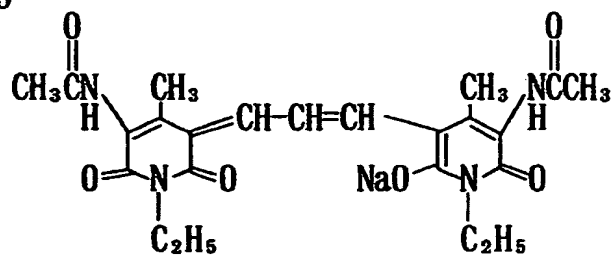
I-24



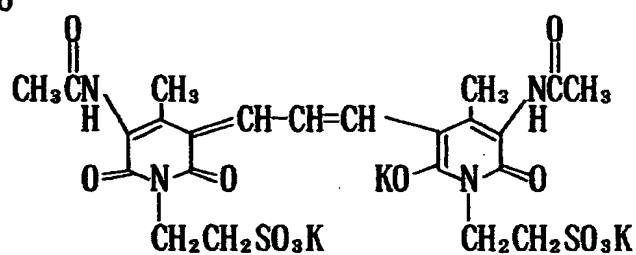
【0028】

【化 1 1】

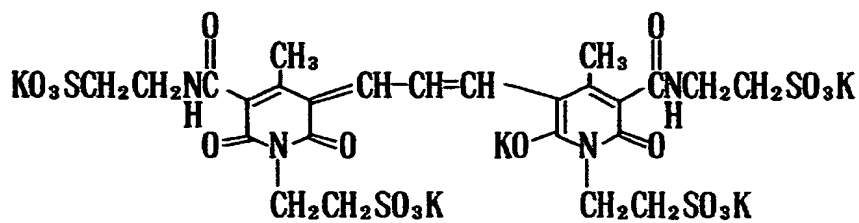
I-25



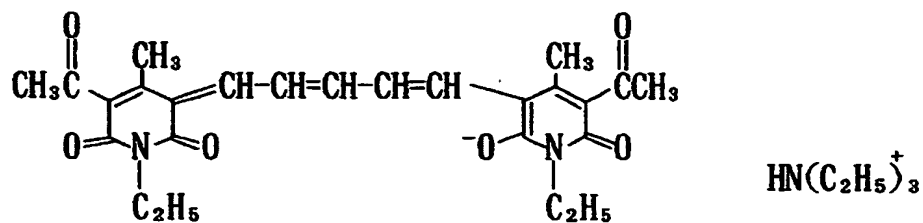
I-26



I-27



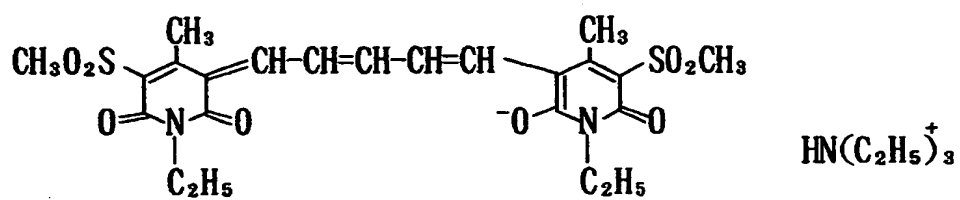
I-28



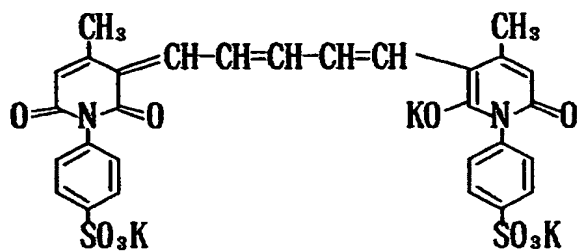
【0029】

【化 12】

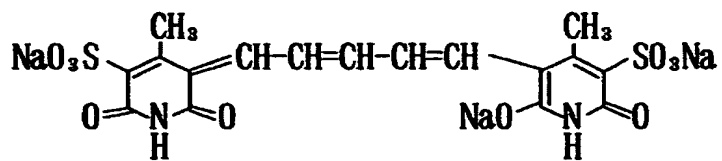
I-29



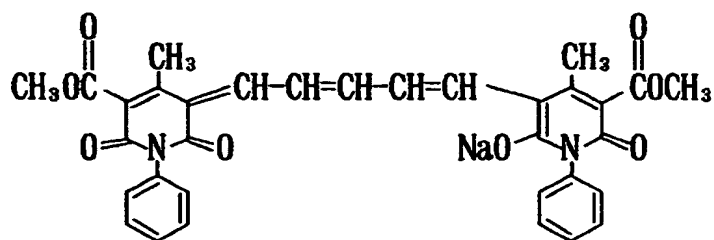
I-30



I-31



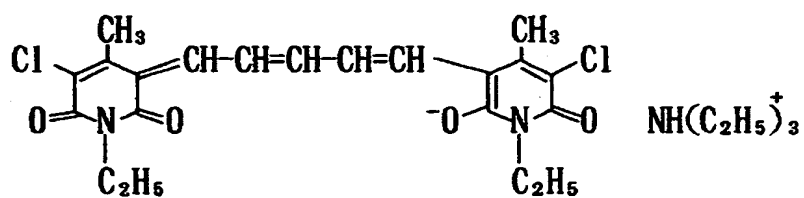
I-32



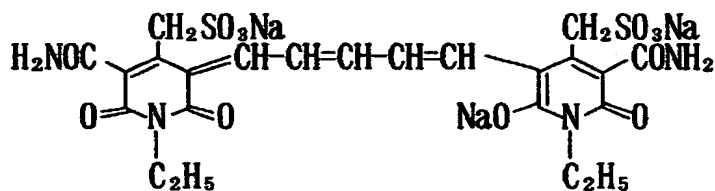
【0030】

【化 13】

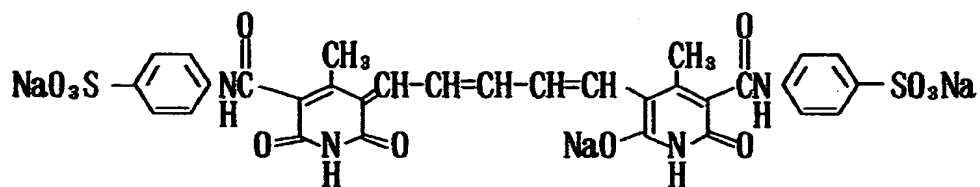
I-33



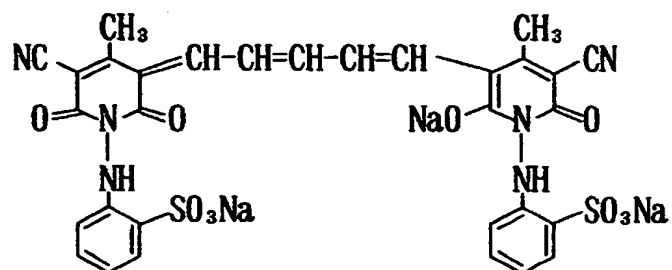
I-34



I-35



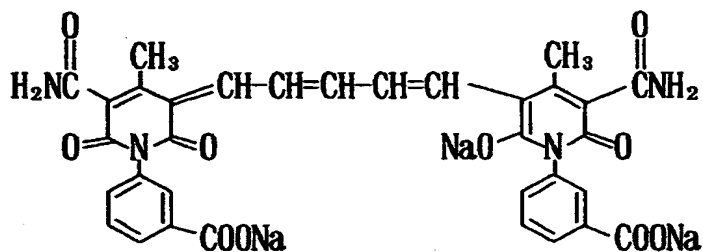
I-36



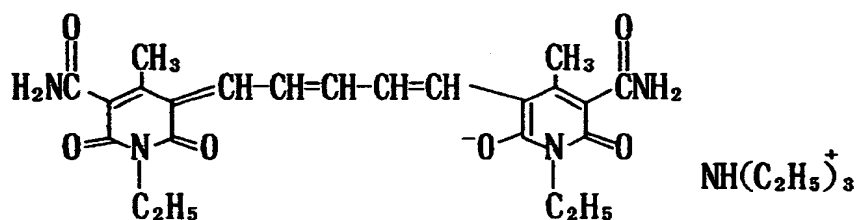
【0031】

【化 14】

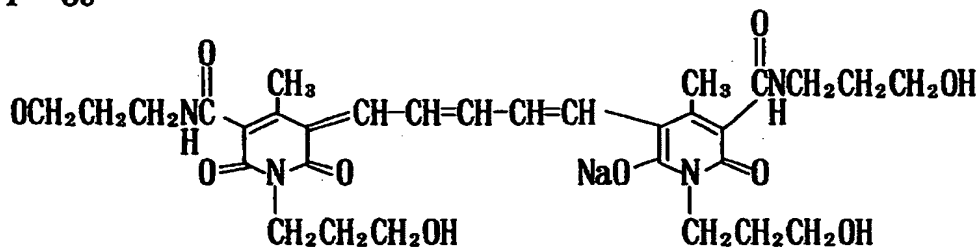
I-37



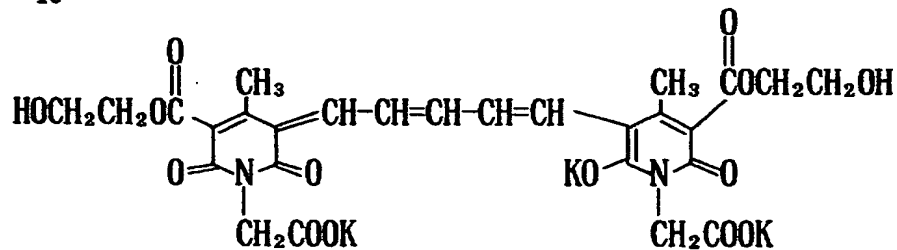
I-38



I-39



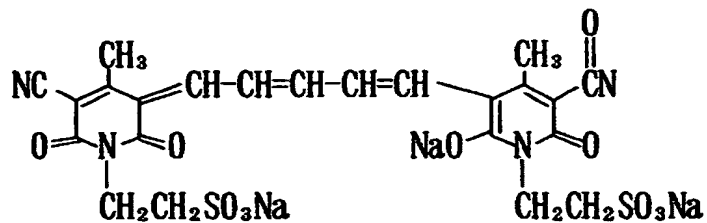
I-40



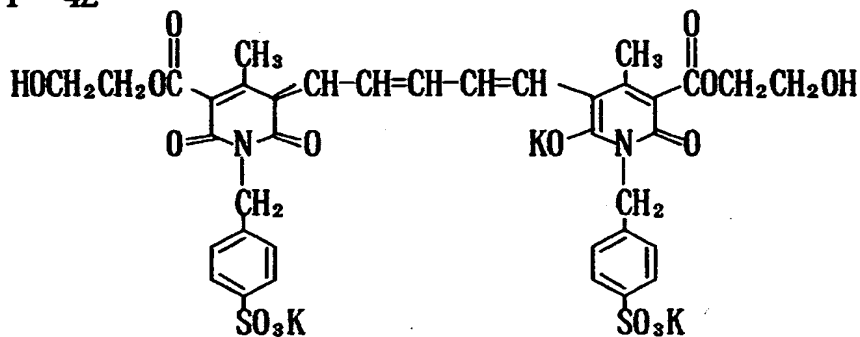
【0032】

【化 15】

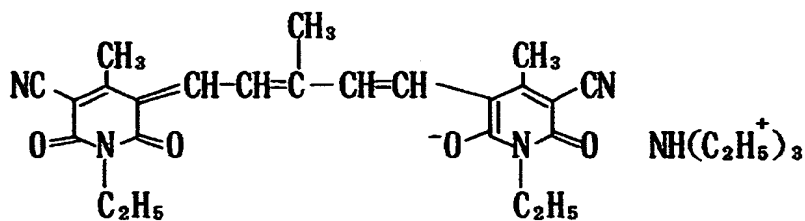
I-41



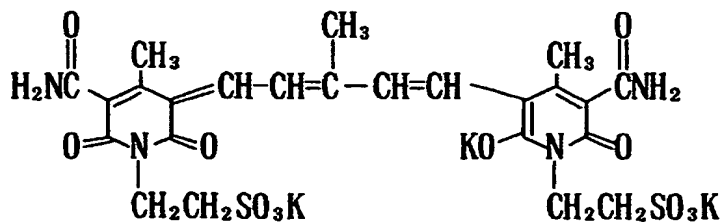
I-42



I-43



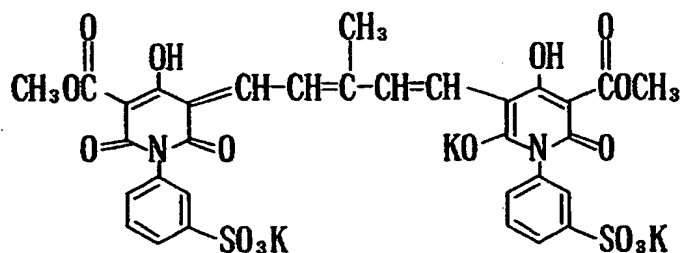
I-44



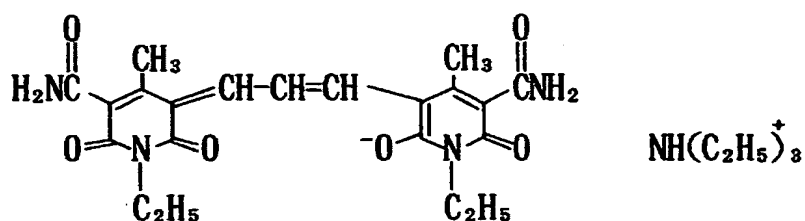
【0033】

【化 16】

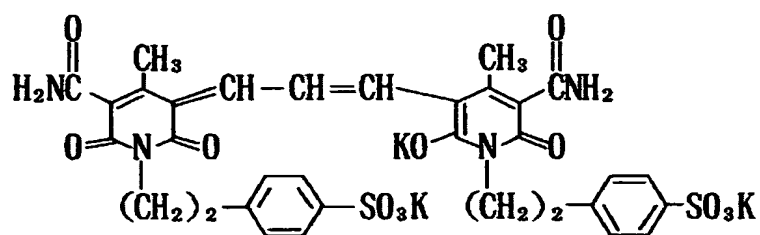
I-45



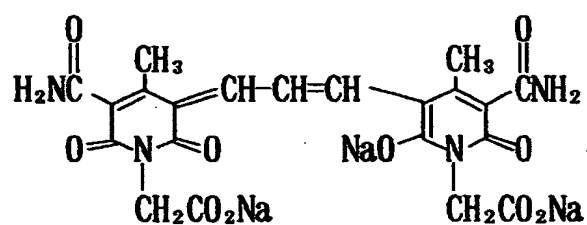
I-46



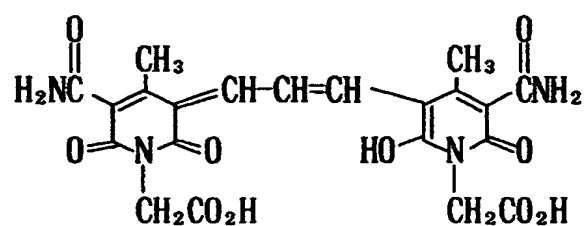
I-47



I-48



I-49



【0034】

一般式 (I) で表される化合物は、米国特許第 1, 278, 621 号、同 1、

512, 863号、同1, 579, 899号に記載の方法で合成することができる。また、一般式(I)で表される化合物を合成するのに用いるヒドロキシピリジン類はクリンスベルグ編“複素環式化合物—ピリジンおよびその誘導体類—第3部”(インターサイエンス出版、1962年)、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー(J. Am. Chem. Soc.) 1943年、65巻、449頁、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカルテクノロジー・アンド・バイオテクノロジー(J. Chem. Tec. Biotechnol.) 1986年、36巻、410頁、テトラヘドロン(Tetrahedron) 1966年、22巻、445頁、特公昭61-52827号、西独特許第2, 162, 612号、同2, 349, 709号、同2, 902, 486号、米国特許第3, 763, 170号等に記載の方法で合成することができる。

【0035】

一般式(I)で表される化合物をフィルター染料、イラジェーション防止染料またはアンチハレーション染料として使用するとき、効果のある任意の量を使用できるが、光学濃度が0.05~3.0の範囲になるように使用するのが好ましい。添加時期は塗布される前のいかなる工程でも良い。

本発明の一般式(I)で表される化合物は、乳剤層、その他の親水性コロイド層(中間層、保護層、アンチハレーション層、フィルター層等)中に種々の知られた方法で分散することができる。

【0036】

以下にこれらの公知の分散方法を記載する。

1) 本発明の化合物を直接乳剤層や親水性コロイド層に溶解もしくは分散させる方法または水性溶液または溶媒に溶解もしくは分散させた後、乳剤層や親水性コロイド層に用いる方法。適当な溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、メチルセルソルブ、特開昭48-9715号、米国特許第3, 756, 830号に記載のハロゲン化アルコール、アセトン、水、ピリジン等、あるいはこれらの混合溶媒等の中に溶解され、溶液の形で乳剤へ添加することもできる。

2) 染料イオンと反対の電荷を持つ親水性ポリマーを媒染剤として層に共存さ

せ、これを染料分子との相互作用によって、化合物を特定層中に局在させる方法。

【0037】

ポリマー媒染剤とは、二級および三級アミノ基を含むポリマー、含窒素複素環部分を持つポリマー、これらの四級カチオン基を含むポリマー等で、分子量が5000以上のものが好ましく、特に10000以上のものが好ましい。

例えば、米国特許第2,548,564号の明細書に記載されているビニルピリジンポリマーおよびビニルピリジニウムカチオンポリマー；米国特許第4,124,386号の明細書等に関示されているビニルイミダゾリウムカチオンポリマー；米国特許第3,625,694号等に関示されているゼラチン等と架橋可能なポリマー媒染剤；米国特許第3,958,995号、特開昭54-1155228号の明細書に関示されている水性ゾル型媒染型；米国特許第3,398,088号の明細書に関示されている水不溶性媒染剤；米国特許第4,168,976号の明細書等に関示されている染料と共有結合を行うことのできる反応性媒染剤；英国特許第685,475号に記載されているようなジアルキルアミノアルキルエステル残基を有するエチレン性不飽和化合物から導かれたポリマー；英国特許第850,281号に記載されているようなポリビニルアルキルケトンとアミノグアニジンの反応によって得られる生成物；米国特許第3,445,231号に記載されているような2-メチル-1-ビニルイミダゾールから導かれたポリマー等を挙げることができる。

【0038】

3) 化合物を界面活性剤を用いて溶解する方法。

有用な界面活性剤としてはオリゴマーであっても、ポリマーであっても良い。

この重合体の詳細については、特開平60-158437号の明細書の第19頁～27頁に記載されている。

また、上記で得た親水性コロイド分散中に、例えば、特公昭51-39835号に記載の親水性ポリマーのヒドロゾルを添加しても良い。

【0039】

次に、一般式(II)で表される染料について説明する。

一般式 (II) において、D は発色団を有する化合物残基を表し、X は解離性水素または解離性水素を有する基を表し、y は 1 ないし 7 の整数を表す。本発明の一般式 (II) で表される染料は、分子構造中に解離性水素等を有する点に特徴がある。

D における発色団を有する化合物残基は、多くの周知の色素の中から選ぶことができる。

これらの化合物としては、オキソノール色素、メロシアニン色素、シアニン色素、アリーリデン色素、アゾメチン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アントラキノン色素、インドアニリン色素を挙げることができる。

【0040】

X は D に直接もしくは 2 価の連結基を介して結合した解離性水素又は解離性水素を有する基を表す。

X と D との間の 2 価の連結基は、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環残基、 $-CO-$ 、 $-SO_n-$ ($n=0, 1, 2$)、 $-NR-$ (R は水素原子、アルキル基、アリール基を表す)、 $-O-$ 、及びこれらの連結基を組み合わせた 2 価の基であり、さらにそれらはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホンアミド基等の置換基を有していてもよい。好ましい例として $-(CH_2)_n-$ ($n=1, 2, 3$)、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、1, 2-フェニレン、5-カルボキシ-1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン、6-メトキシ-1, 3-フェニレン、 $-CONHC_6H_4-$ 等を挙げることができる。

【0041】

X で表される解離性水素又は解離性水素を有する基は、一般式 (II) で表される染料が本発明のハロゲン化銀写真感光材料中に添加された状態では、非解離であって、一般式 (II) の染料を実質的に水不溶性にする特性を有し、該感光材料が現像処理される工程では、解離して一般式 (II) の化合物を実質的に水可溶性にする特性を有する。X で表される解離性水素を有する基の例としては、カルボン酸基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、ア

シルスルファモイル基、フェノール性水酸基などを有する基を挙げることができる。Xで表される解離性水素はオキシノール色素のエノール基の水素などを挙げることができる。

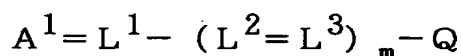
【0042】

yの好ましい範囲は、1～5、特に好ましい範囲は、1～3である。

一般式(II)で表される化合物のうち好ましいものは、Xにおける解離性水素を有する基がカルボン酸基を有する基であるものであり、特にカルボキシル基で置換されたアリール基を有する化合物が好ましい。

また一般式(II)で表される化合物のうち、より好ましいものは下記の一般式(III)または一般式(IV)で表される化合物である。

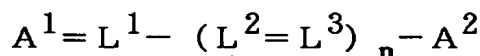
一般式(III)



一般式(III)中、 A^1 は酸性核を表し、Qはアリール基または複素環基を表し、 L^1 、 L^2 、 L^3 は各々メチン基を表し、mは0、1又は2を表す。但し、一般式(III)の化合物は分子内に水溶性基としてカルボン酸基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、フェノール性水酸基及びオキシノール色素のエノール基からなる群の中より選ばれる基を1～7個有する。

【0043】

一般式(IV)



一般式(IV)中、 A^1 及び A^2 は酸性核を表し、 L_1 、 L_2 、 L_3 は各々メチン基を表し、nは0、1、2又は3を表す。但し、一般式(IV)の化合物は分子内に水溶性基としてカルボン酸基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、フェノール性水酸基及びオキシノール色素のエノール基からなる群の中より選ばれる基を1～7個有する。

【0044】

以下、一般式(III)及び(IV)について詳細に説明する。

A^1 及び A^2 で表される酸性核は、環状のケトメチレン化合物または電子吸引

性基によって挟まれたメチレン基を有する化合物から誘導されるものが好ましい。環状のケトメチレン化合物の例としては、2-ピラゾリン-5-オン、ロダニン、ヒダントイン、チオヒダントイン、2,4-オキサゾリジンジオン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、チオバルビツール酸、インダンジオン、ジオキソピラソロピリジン、ヒドロキシピリドン、ピラゾリジンジオン、2,5-ジヒドロフランを挙げることができる。これらは置換基を有していてもよい。

【0045】

電子吸引性基によって挟まれたメチレン基を有する化合物は、 $Z^1 CH_2 Z^2$ と表すことができる。ここに Z^1 および Z^2 はそれぞれ $-CN$ 、 $-SO_2 R^{11}$ 、 $-COR^{11}$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-CONHR^{12}$ 、 $-SO_2 NHR^{12}$ 又は $-C(=C(CN)_2)R^{11}$ を表す。 R^{11} は、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表し、 R^{12} は水素原子又は R^{11} で表される基を表し、そしてこれらはそれぞれ置換基を有していてもよい。

【0046】

Qで表されるアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。これらはそれぞれ置換基を有していてもよい。Qで表される複素環基の例としては、ピロール、インドール、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、インドリジン、キノリン、カルバゾール、フェノチアジン、フェノキサジン、インドリン、チアゾール、ピリジン、ピリダジン、チアジアジン、ピラン、チオピラン、オキソジアゾール、ベンゾキノリン、チアジアゾール、ピロロチアゾール、ピロロピリダジン、テトラゾール、オキサゾール、クマリン、およびクマロンを挙げることができる。これらはそれぞれ置換基を有していてもよい。

【0047】

L^1 、 L^2 及び L^3 で表されるメチン基は、置換基を有していてもよく、その置換基同士が連結して5又は6員環（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン）を形成していてもよい。

【0048】

上述した各基が有していてもよい置換基は、一般式 (II) ~ (IV) の化合物を

pH 5～pH 7の水に実質的に溶解させるような置換基でなければ特に制限はない。例えば、以下の置換基を挙げることができる。

【0049】

カルボン酸基、炭素数1～10のスルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、n-オクタンスルホンアミド）、炭素数0～10の無置換又はアルキルもしくはアリール置換スルファモイル基（例えば、無置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ナフチルスルファモイル、ブチルスルファモイル）、炭素数2～10のスルホニルカルバモイル基（例えば、メタンスルホニルカルバモイル、プロパンスルホニルカルバモイル、ベンゼンスルホニルカルバモイル）、炭素数1～10のアシルスルファモイル基（例えば、アセチルスルファモイル、プロピオニルスルファモイル、ピバロイルスルファモイル、ベンゾイルスルファモイル）、

【0050】

炭素数1～8の鎖状又は環状のアルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチル、ベンジル、フェニネチル、4-カルボキシベンジル、2-ジエチルアミノエチル）、炭素数2～8のアルケニル基（例えば、ビニル、アリル）、炭素数1～8のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ）、ハロゲン原子（例えば、F、Cl、Br）、炭素数0～10のアミノ基（例えば、無置換のアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、カルボキシエチルアミノ）、炭素数2～10のエステル基（例えば、メトキシカルボニル）、炭素数1～10のアミド基（例えば、アセチルアミノ、ベンズアミド）、炭素数1～10のカルバモイル基（例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル）、炭素数6～10のアリール基（例えば、フェニル、ナフチル、ヒドロキシフェニル、4-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、3,5-ジカルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-ブタンスルホンアミドフェニル）、炭素数6～10のアリーロキシ基（例えば、フェノキシ、4-カルボキシフェノキ

シ、3-メチルフェノキシ、ナフトキシ)、

【0051】

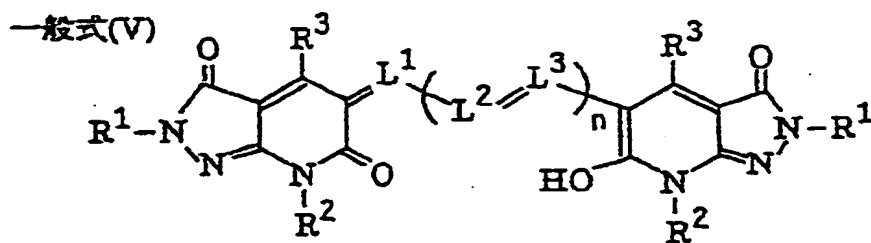
炭素数1~8のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ)、炭素数6~10のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ)、炭素数1~10のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、プロパノイル)、炭素数1~10のスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、炭素数1~10のウレイド基(例えば、ウレイド、メチルウレイド)、炭素数2~10のウレタン基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ)、シアノ基、水酸基、ニトロ基、複素環基(例えば、5-カルボキシベンゾオキサゾール環)、ピリジン環、スルホラン環、ピロール環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリミジン環、フラン環)。

【0052】

また一般式(IV)で表される化合物のうちより好ましいものは、下記一般式(V)で表される化合物である。この一般式(V)で表される化合物は解離性水素としてエノール基の水素を有している。

【0053】

【化17】



【0054】

一般式(V)中、 R^1 は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、 R^2 は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、 $-COR^4$ または $-SO_2R^4$ を表し、 R^3 は水素原子、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルキル基、アリール基、 $-CO_2R^4$ 、 $-OR^4$ 、 $-NR^5R^6$ 、 $-CONR^5R^6$ 、 $-NR^5COR^4$ 、 $-NR^5SO_2R^4$ 、または $-NR^5CONR^5R^6$ (ここで、 R^4 はアルキル基、またはアリール基を表し、 R^5 、 R^6 は各々水素

原子、アルキル基、またはアリール基を表す。)を表す。 L^1 、 L^2 、 L^3 は各々メチン基を表す。 n は 1 又は 2 を表す。

【0055】

一般式 (V) において、 R^1 のアルキル基としては炭素数 1~4 のアルキル基、2-シアノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、カルボキシベンジル基が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、2-メチルフェニル基、2-カルボキシフェニル基、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3, 6-ジカルボキシフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-クロロ-4-カルボキシフェニル基、4-メチルスルファモイルフェニル基が挙げられ、複素環基としては、5-カルボキシベンゾオキサゾール-2-イル基が挙げられる。

【0056】

R^2 のアルキル基としては炭素数 1~4 のアルキル基、カルボキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基が挙げられ、アリール基としては 2-カルボキシフェニル基、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3, 6-ジカルボキシフェニル基が挙げられ、複素環基としてはピリジル基が挙げられ、 $-COR^4$ としてはアセチル基が挙げられ、 $-SO_2R^4$ としてはメタンスルホニル基が挙げられる。

【0057】

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のアルキル基としては炭素数 1~4 のアルキル基が挙げられる。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のアリール基としてはフェニル基、メチルフェニル基が挙げられる。

本発明においては、 R^1 がカルボキシル基置換のフェニル基（例えば、2-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、4-カルボキシフェニル、3, 6-ジカルボキシフェニル）であることが好ましい。

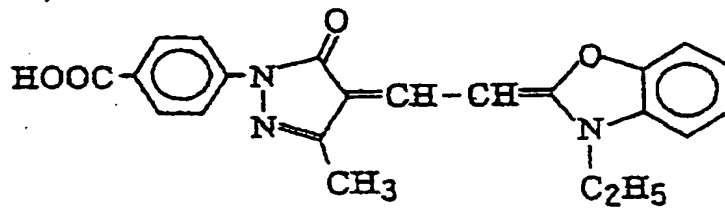
【0058】

以下に、本発明に用いられる一般式 (II) ないし (V) で表される化合物の具体例を記載するが、これらに限定されるものではない。

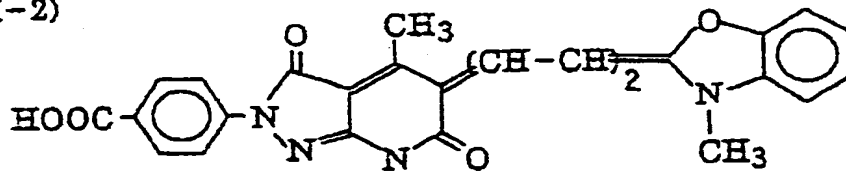
【0059】

【化 18】

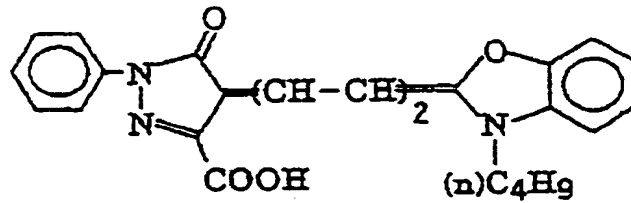
(II-1)



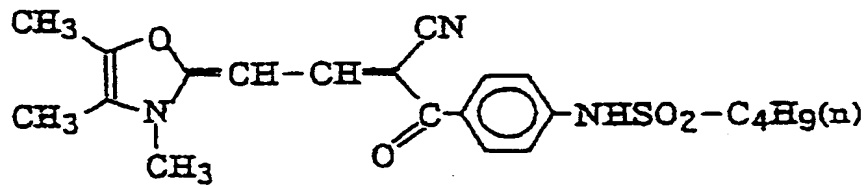
(II-2)



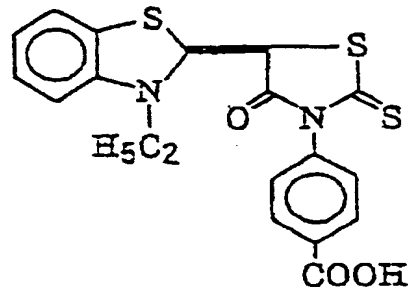
(II-3)



(II-4)



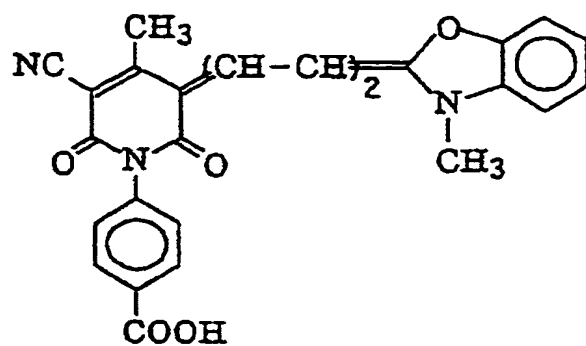
(II-5)



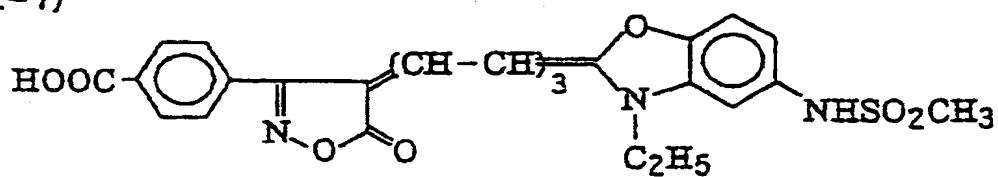
【0060】

【化 19】

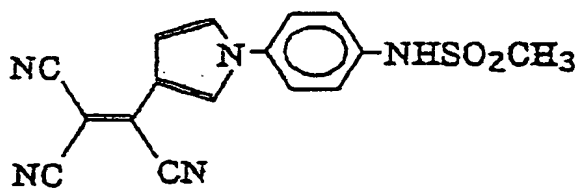
(II-6)



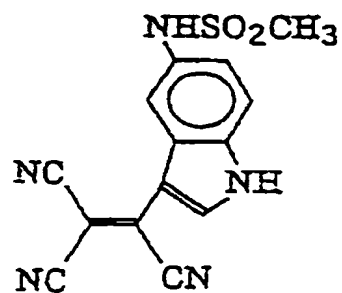
(II-7)



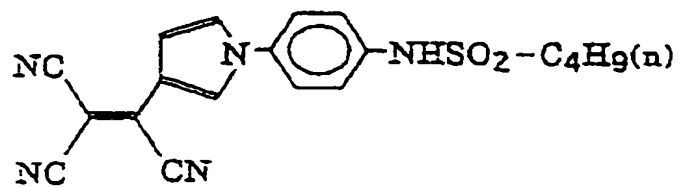
(II-8)



(II-9)



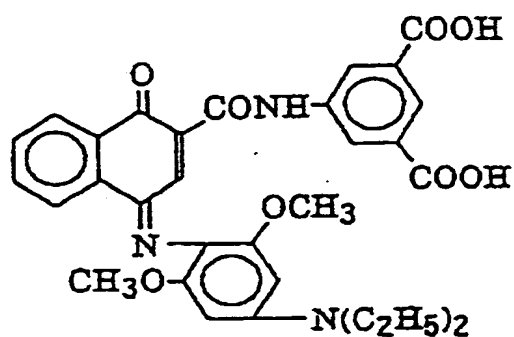
(II-10)



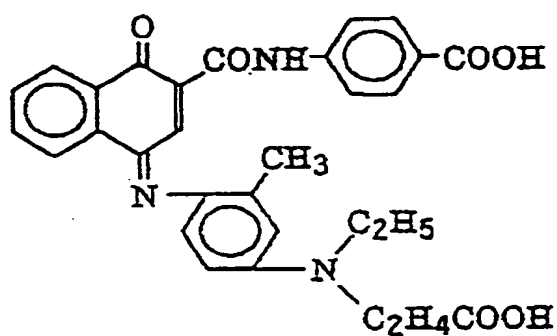
【0061】

【化 20】

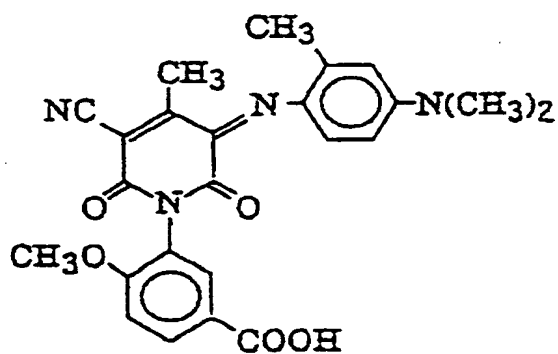
(II-11)



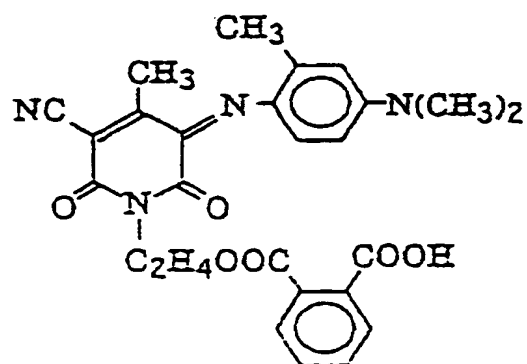
(II-12)



(II-13)



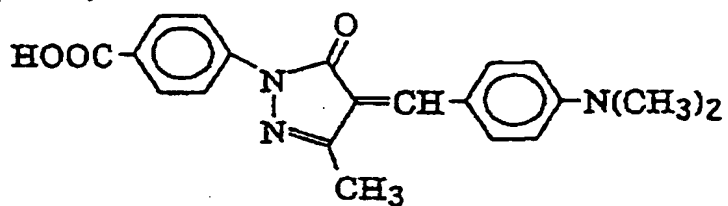
(II-14)



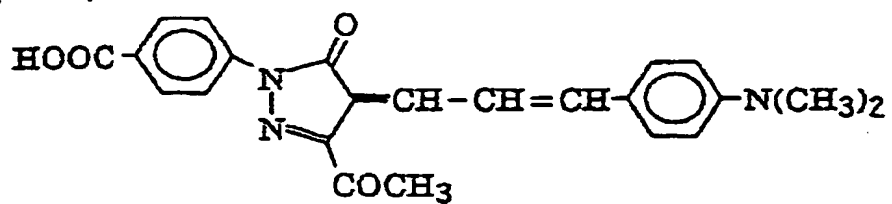
[0062]

【化 21】

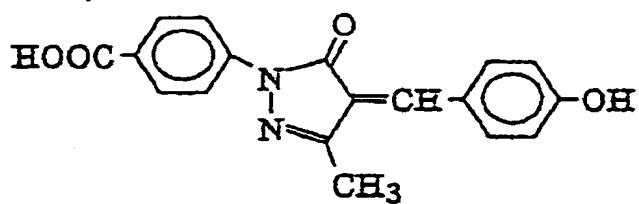
(III-1)



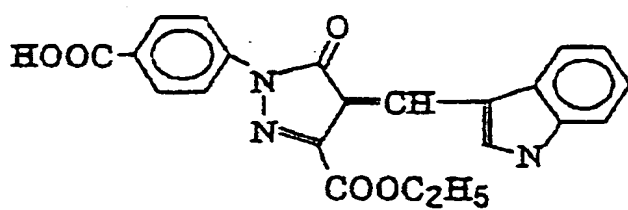
(III-2)



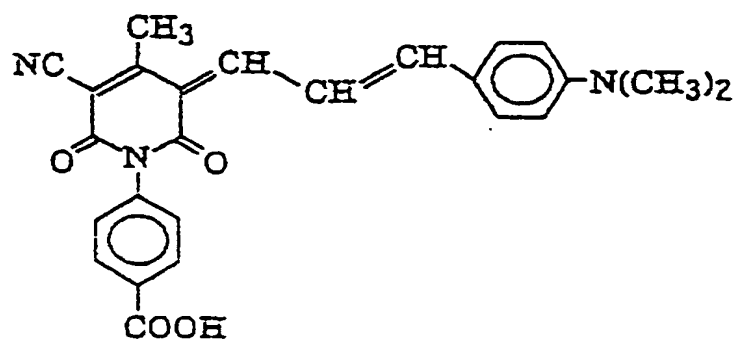
(III-3)



(III-4)



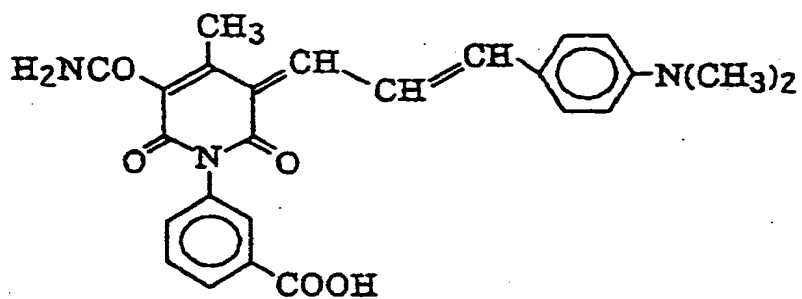
(III-5)



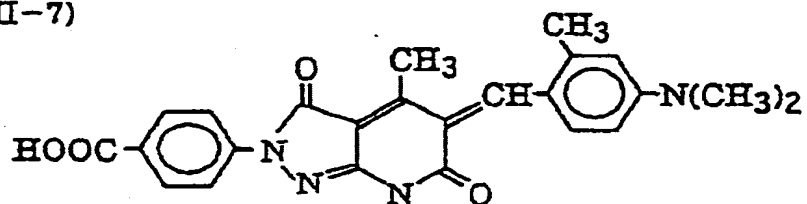
【0063】

【化22】

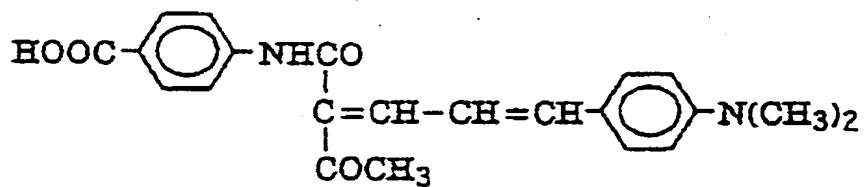
(III-6)



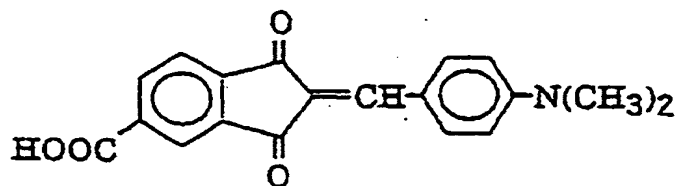
(III-7)



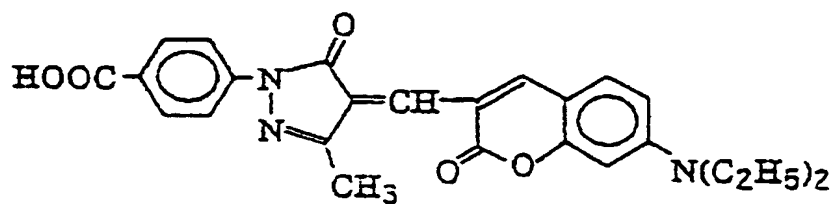
(III-8)



(III-9)



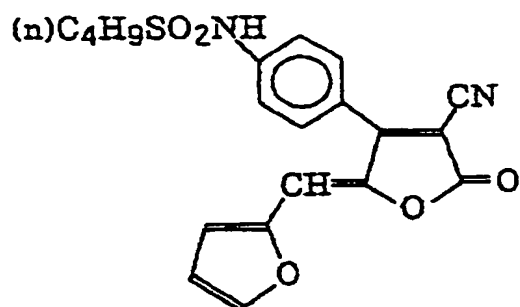
(III-10)



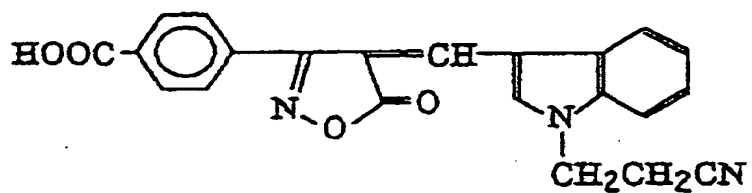
【0064】

【化 23】

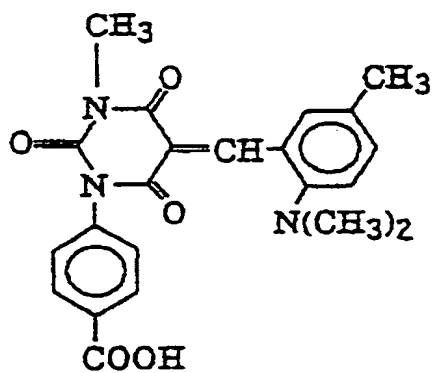
(III-11)



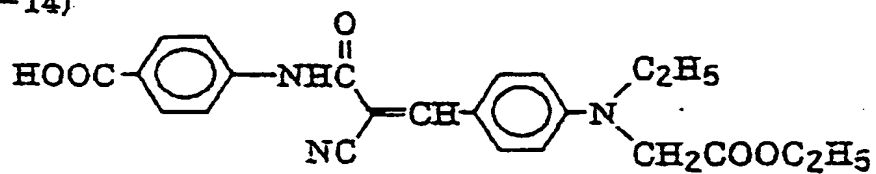
(III-12)



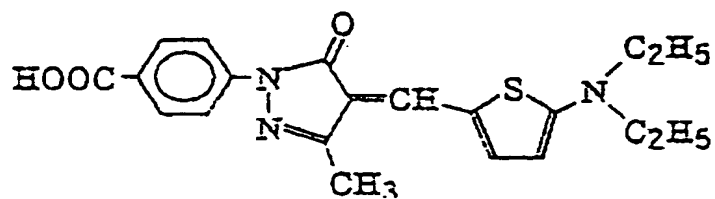
(III-13)



(III-14)



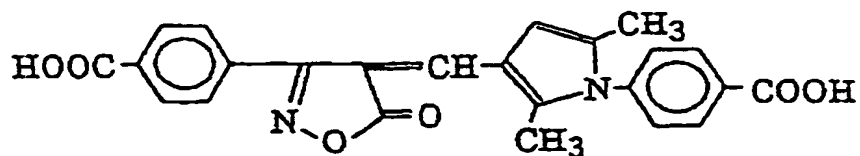
(III-15)



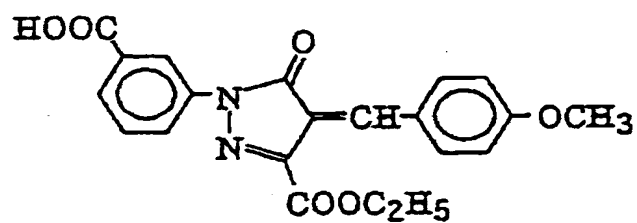
【0065】

【化24】

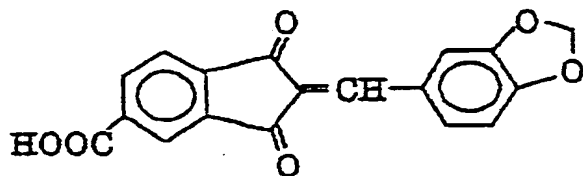
(III-16)



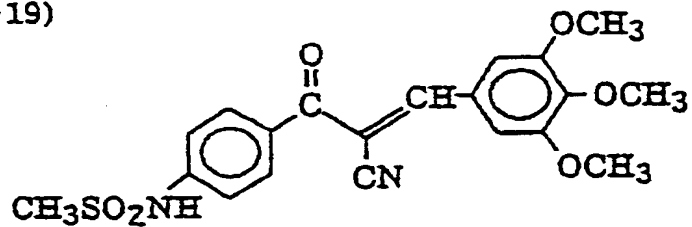
(III-17)



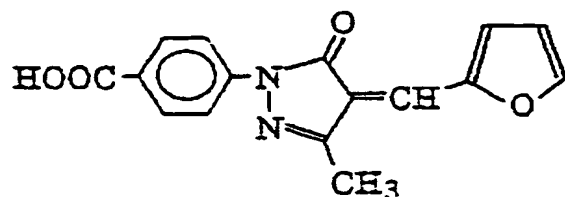
(III-18)



(III-19)



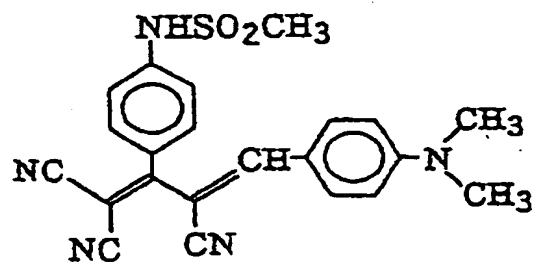
(III-20)



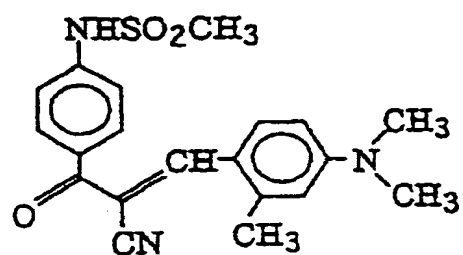
【0066】

【化 25】

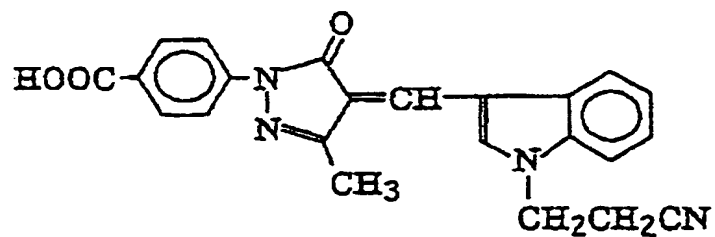
(III-21)



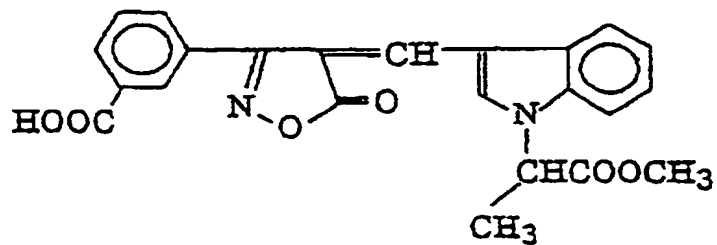
(III-22)



(III-23)



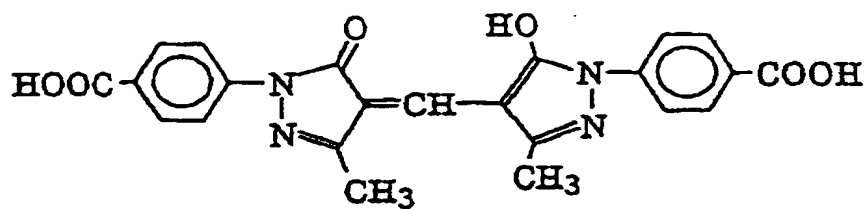
(III-24)



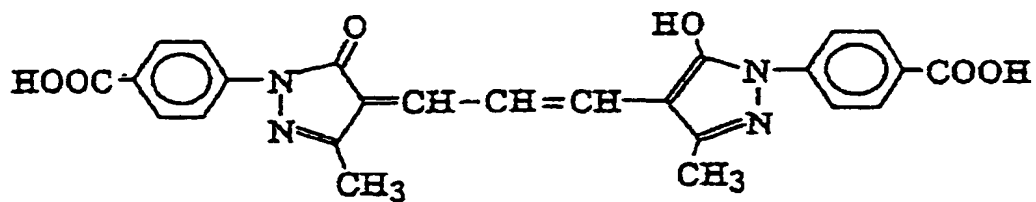
【0067】

【化 26】

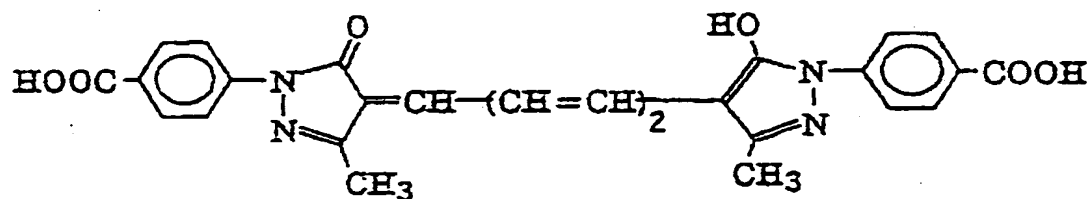
(IV-1)



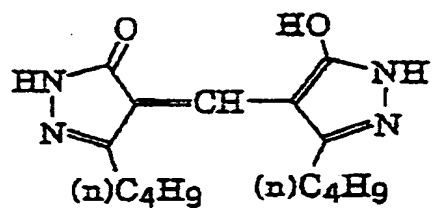
(IV-2)



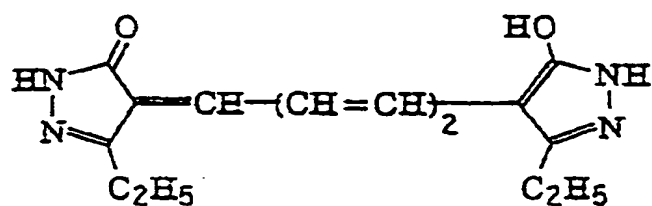
(IV-3)



(IV-4)



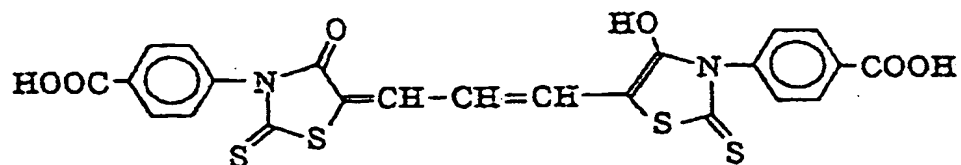
(IV-5)



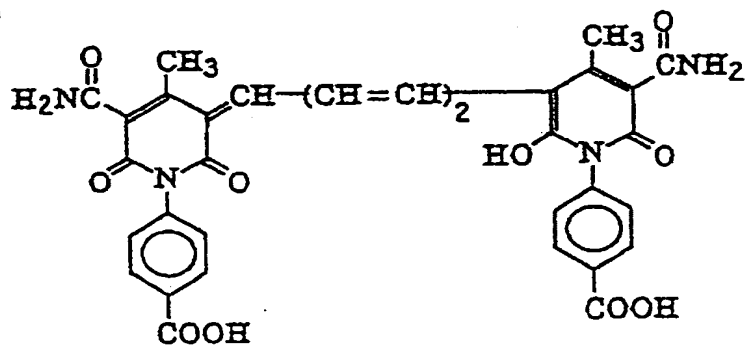
【0068】

【化 27】

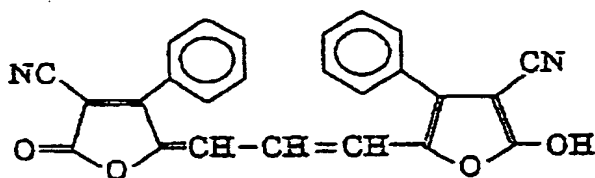
(IV-6)



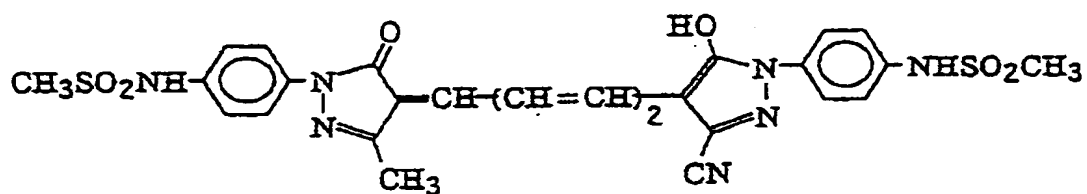
(IV-7)



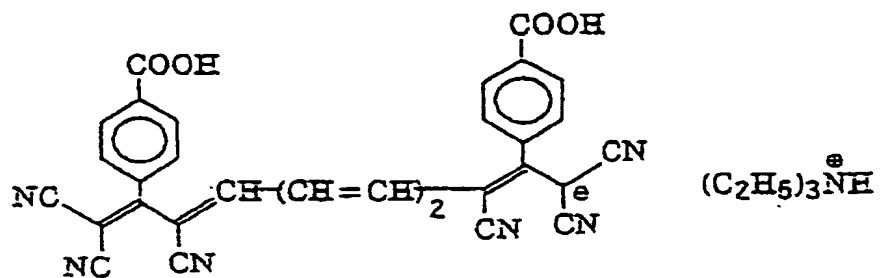
(IV-8)



(IV-9)



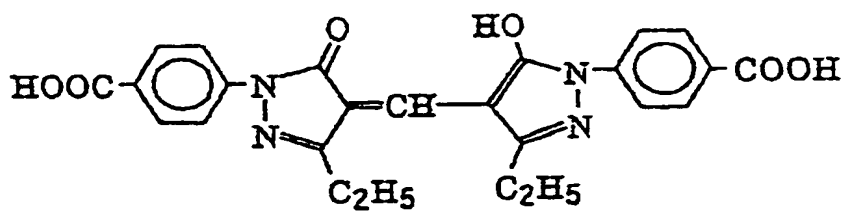
(IV-10)



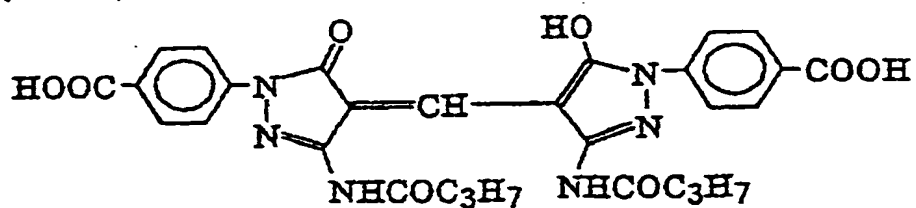
【0069】

【化 28】

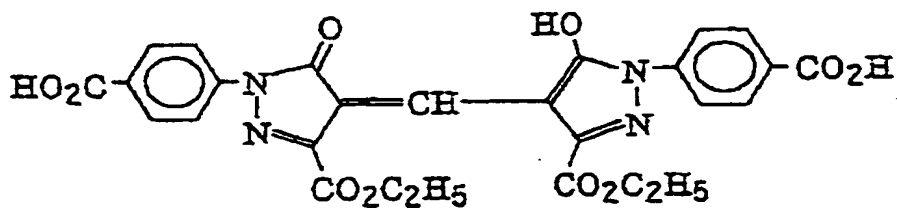
(IV-11)



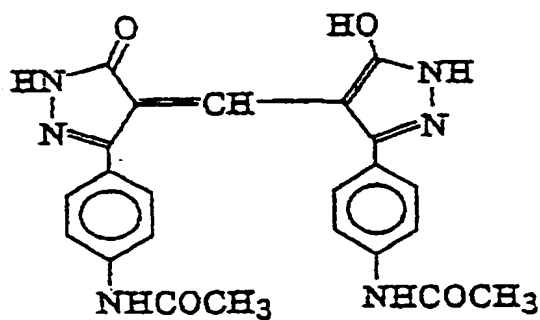
(IV-12)



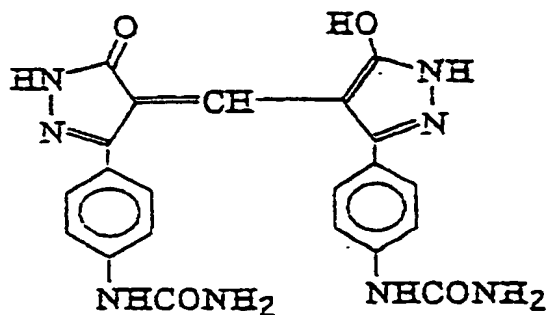
(IV-13)



(IV-14)



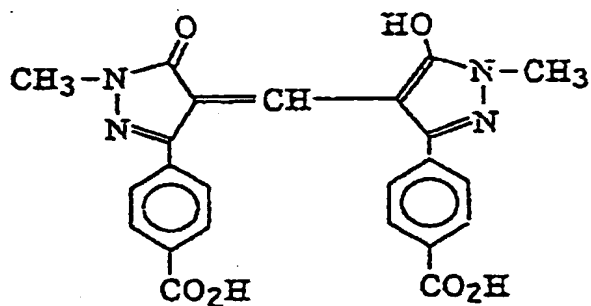
(IV-15)



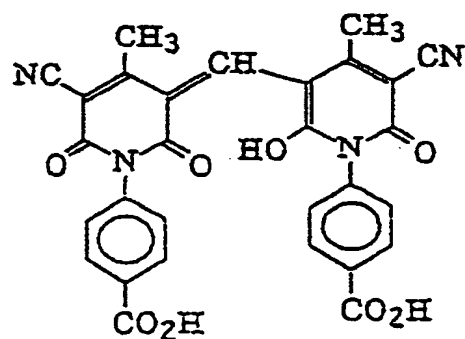
【0070】

【化29】

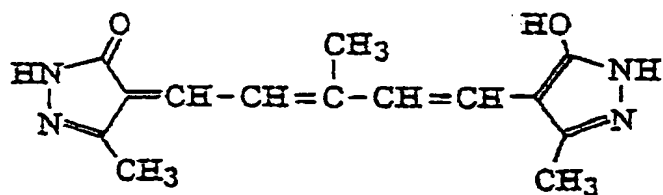
(IV-16)



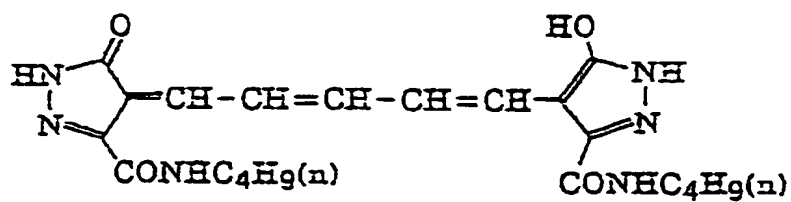
(IV-17)



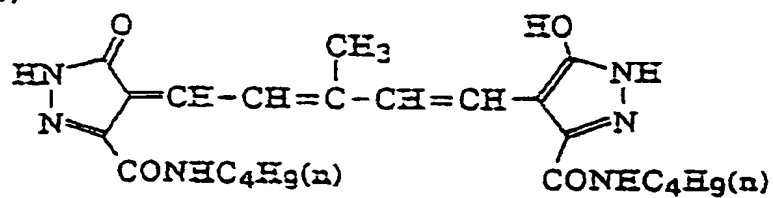
(IV-18)



(IV-19)



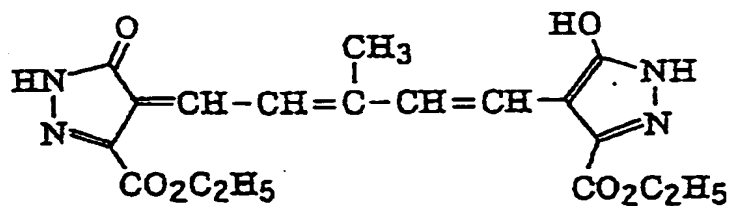
(IV-20)



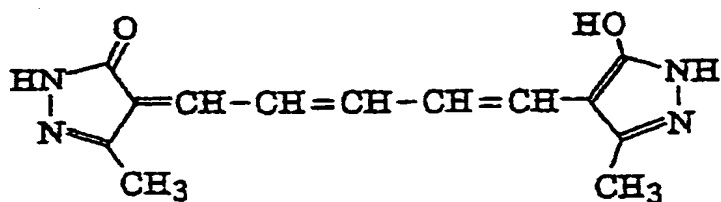
【0071】

【化30】

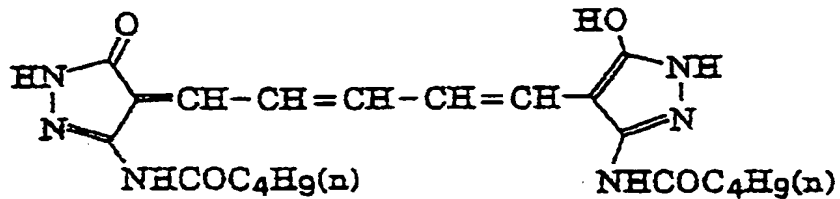
(IV-21)



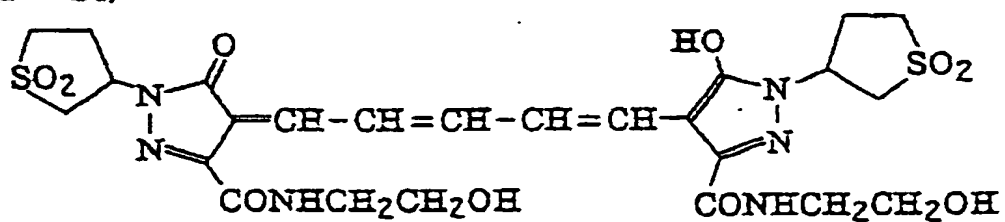
(IV-22)



(IV-23)

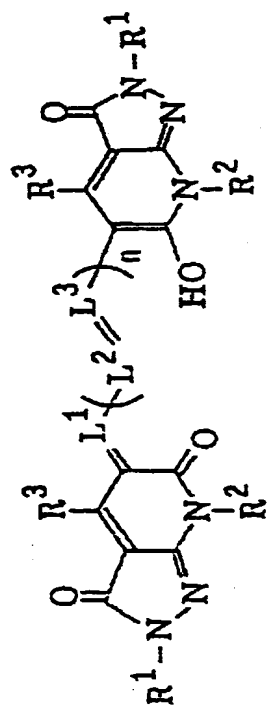


(IV-24)



【0072】

【表 1】

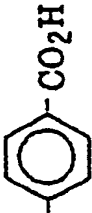

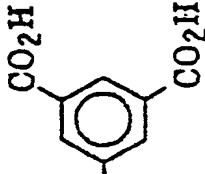
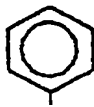

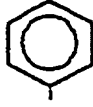
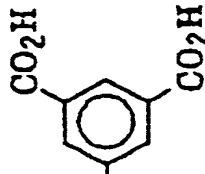


	R ¹	R ²	R ³	$=L^1-(L^2=L^3)_n-$
V-1		H	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-2		H	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-3	CH ₃	H	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-4		CH ₃	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-5			CH ₃	=CH-CH=CH-
V-6		CH ₃	-CO ₂ C ₂ H ₅	=CH-CH=CH-

【0073】

【表 2】

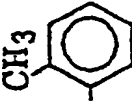
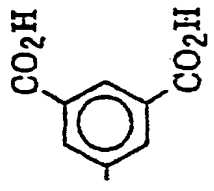

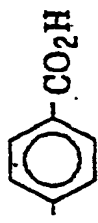

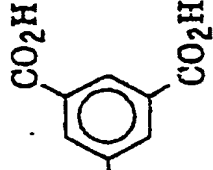
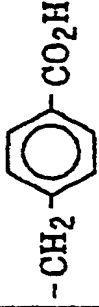
(続き 1)

	R^1	R^2	R^3	$=L^1-(L^2=L^3)-_n$
V-7		CH_3	$-CO_2H$	$=CH-CH=CH-$
V-8	CH_3		CH_3	$=CH-CH=CH-$
V-9	CH_3		CH_3	$=CH-CH=CH-$
V-10	CH_3	CH_3	CH_3	$=CH-CH=CH-$
V-11			CH_3	$=CH-CH=CH-$
V-12			CH_3	$=CH-CH=CH-$

【0074】

【表 3】




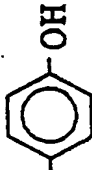

(続き 2)

	R ¹	R ²	R ³	$=L^1-(L^2=L^3)_n$
V-13			CH ₃	=CH-CH=CH-
V-14		H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{=CH-C=CH-} \end{array}$
V-15		H	-CO ₂ CH ₂ CH ₃	=CH-CH=CH-
V-16		H	CO ₂ H	=CH-CH=CH-
V-17		H	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-18		H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{=CH-C=CH-} \end{array}$

【0075】

【表 4】

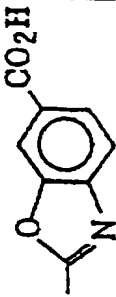
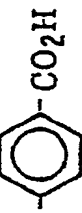
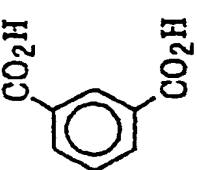
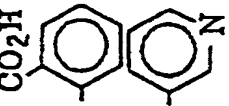
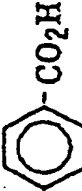
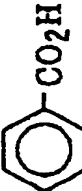
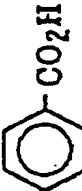
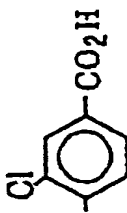
(続き 3)

	R ¹	R ²	R ³	$=L^1-(L^2=L^3)_n$
V-19		-CH ₂ CH ₂ -OH	H	=CH-CH=CH-
V-20		-CH ₂ CO ₂ H	CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{C}=\text{CH}- \end{matrix}$
V-21		H	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-22		H	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-23	-CH ₂ CH ₂ OH	H	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-24	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-25	H		CH ₃	=CH-CH=CH-
V-26	H	H	-CO ₂ H	=CH-CH=CH-

【0076】

【表 5】

(様式 4)

	R ¹	R ²	R ³	$=L^1-(L^2=L^3)_n$
V-27		H	C ₂ H ₅	=CH-CH=CH-
V-28		-SO ₂ CH ₃	-CO ₂ CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{=CH-C=CH-} \end{matrix}$
V-29		-COCH ₃	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-30	H		CH ₃	=CH-CH=CH-
V-31		CH ₃	CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{=CH-C=CH-} \end{matrix}$
V-32			CN	=CH-CH=CH-
V-33		H	H	=CH-CH=CH-
V-34		H	-OC ₂ H ₅	=CH-CH=CH-

【0077】

【表 6】




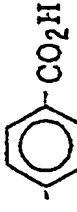
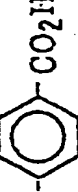
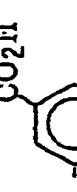
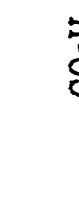


(続き 5)

	R ¹	R ²	R ³	$=L^1-(L^2=L^3)-n$
V-35		H	(n)C ₄ H ₉ -	=CH-CH=CH-
V-36		CH ₃	-NHCH ₃	=CH-CH=CH-
V-37		-COCH ₃	-NHCOCH ₃	=CH-CH=CH-
V-38		-CO ₂ CH ₃	-NHSO ₂ CH ₃	=CH-CH=CH-
V-39		-CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-40		H	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-41		H	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-42		H	C ₂ H ₅	=CH-CH=CH-

【0078】

【表 7】

(続き 6)

	R ¹	R ²	R ³	$=L^1-(L^2=L^3)_n$
V-43		-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ =CH-C=CH- \end{matrix}$
V-44		H	CH ₃	$\begin{matrix} Cl \\ \\ =CH-C=CH- \end{matrix}$
V-45		H	CO ₂ H	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ =CH-C=CH- \end{matrix}$
V-46		H	CO ₂ H	$\begin{matrix} Cl \\ \\ =CH-C=CH- \end{matrix}$
V-47	-CH ₂ CH ₂ CN		CH ₃	=CH-CH=CH-
V-48	-CH ₂ CH ₂ CN		CH ₃	=CH-CH=CH-
V-49		H	CH ₃	=CH-CH=CH-
V-50		H	CH ₃	=CH-CH=CH-CH=CH-
V-51	-CH ₃		CH ₃	=CH-CH=CH-CH=CH-

【0079】

本発明に用いられる染料は、国際特許WO88/04794号、欧州公開特許第274,723A1号、同第276,566号、同第299,435号、特開昭52-92716号、同55-155350号、同55-155351号、同

61-205934号、同48-68623号、米国特許第2,527,583号、同第3,486,897号、同第3,746,539号、同第3,933,798号、同第4,130,429号、同第4,040,841号、特開平3-282244号、同3-7931号、同3-167546号等の明細書あるいは公報に記載されている方法又はその方法に準じて合成できる。

【0080】

本発明で用いられる、染料の固体微粒子分散物は、公知の方法で調製できる。製造法の詳細は、機能性顔料応用技術（シーエムシー刊、1991年）などに記載されている。

メディア分散は一般的な方法の一つである。この方法では染料粉末またはそのウェットケーキと呼ばれる水や有機溶媒で湿った状態の染料を、水性スラリーにし、公知の粉砕機（例えばボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、縦型サンドミル、ローラーミル、ピンミル、コボールミル、キャディーミル、横型サンドミル、アトライター等）を用いて、分散メディア（スチールボール、セラミックボール、ガラスビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアシリケートビーズ、ジルコニアビーズ、オタワサンドなど）の存在下で機械力によって粉砕する。これらのうち、ビーズの平均直径は好ましくは2mmないし0.3mm、より好ましくは1mmないし0.3mm、さらに好ましくは0.5mmないし0.3mmのものが用いられる。これらの他にジェットミル、ロールミル、ホモジナイザー、コロイドミルやデゾルバーによって粉砕する方法や、超音波分散機による粉砕方法も用いることができる。

【0081】

また米国特許第2,870,012号に開示されているように、均一溶液に溶解した後、貧溶媒を加えて固体微粒子を析出させたり、例えば特開平3-182743号に開示されているように、アルカリ溶液に溶解した後pHを下げることで、固体微粒子を析出させる方法も用いることが出来る。

【0082】

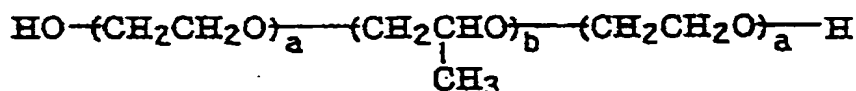
これらの固体微粒子分散物を調製するときは、分散助剤を存在させるのが好ましい。従来より開示されてきた分散助剤としては、アルキルフェノキシエトキシ

スルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナトリウムオレイルメチルタウライド、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮重物、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、マレイン酸アクリル酸共重合物、カルボキシメチルセルロース、硫酸セルロース等のアニオン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのノニオン系分散剤、カチオン系分散剤やベタイン系分散剤があげられるが、下記一般式 (I-a) 又は (I-b) で表されるポリアルキレンオキサイドを用いることが特に好ましい。

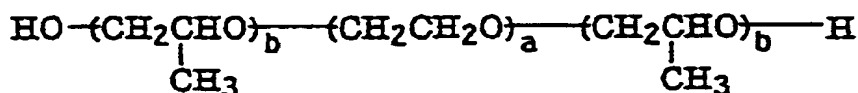
【0083】

【化 3 1】

一般式 (I-a)



一般式 (I-b)



【0084】

一般式 (I-a) 及び (I-b) 中、a 及び b はそれぞれ 5 ないし 500 の値を示す。好ましい a と b の値はそれぞれ 10~200、より好ましい a と b の値はそれぞれ 50~150 である。a と b の値がこの範囲であると塗布面の均一性良化の点で好ましい。

【0085】

上記分散助剤において、ポリエチレンオキサイド部の比率は重量比で好ましくは 0.3 ないし 0.9、より好ましくは 0.7 ないし 0.9、更に好ましくは 0.8 ないし 0.9 であり、また、上記分散助剤の平均分子量は好ましくは 1,000 ないし 30,000、より好ましくは 5,000 ないし 40,000、更に好ましくは 8,000 ないし 20,000 である。更に、上記分散助剤の HLB (親水性親油性バランス) は好ましくは 7 ないし 30、より好ましくは 12 ない

し 30、更に好ましくは 18 ないし 30 である。数値がこの範囲であると塗布面の均一性良化の点で好ましい。

【0086】

これらの化合物は市販品として入手可能であり、たとえば BASF 社の Pluronic 等がある。

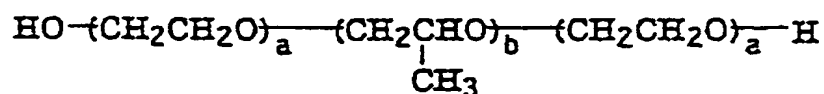
【0087】

以下に本発明に用いられる一般式 (I-a) 又は (I-b) で表される化合物の具体例を記載する。

【0088】

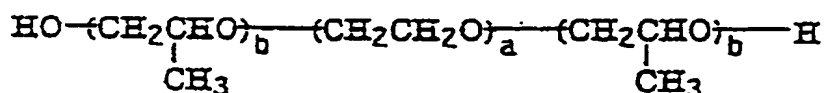
【表 8】

式(I-a)



No.	ポリエチレン オキシサドの 重量比	平 均 分子量	HLB	No.	ポリエチレン オキシサドの 重量比	平 均 分子量	HLB
I-1	0.5	1900	≥18	I-11	0.7	7700	≥20
I-2	0.8	4700	≥20	I-12	0.8	11400	≥20
I-3	0.3	1850	7~12	I-13	0.8	13000	≥20
I-4	0.4	2200	12~18	I-14	0.3	4950	7~12
I-5	0.4	2900	12~18	I-15	0.4	5900	12~18
I-6	0.5	3400	12~18	I-16	0.5	6500	12~18
I-7	0.8	8400	≥20	I-17	0.8	14600	≥20
I-8	0.7	6600	≥20	I-18	0.3	5750	7~12
I-9	0.4	4200	12~18	I-19	0.7	12600	≥18
I-10	0.5	4600	12~18				

式(I-b)



No.	ポリエチレン オキシサドの 重量比	平均分子量	HLB
I-20	0.5	1950	12~18
I-21	0.4	2650	7~12
I-22	0.4	3600	7~12
I-23	0.8	8600	12~18

【0089】

本発明において、本発明の染料に対する上記分散助剤の使用量は重量比で好ましくは0.05ないし0.5、より好ましくは0.1ないし0.3である。分散助剤の使用量がこの範囲であると塗布面の均一性良化の点で好ましい。

また固体微粒子分散物の調製時に分散物の安定化や低粘度化の目的でポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、多糖類、ゼラ

チンなどの親水性コロイドを共存させることもできる。本発明においては後記一般式 (VI) の化合物を共存させることが特に好ましい。

【0090】

本発明の染料の固体微粒子分散物は、特開平 5-216166 号公報に開示されているような方法で、分散前、分散中または分散後に加熱処理される。

【0091】

本発明による染料は感光材料中に組み込む前に熱処理を行うことにより、本発明の効果を得的のに好ましい。本発明において染料分散物に好ましく適用される熱処理としては、染料粉体を溶媒中で加熱するなど固体状に微分散する工程の前に行う方法と、染料を分散剤の存在下で水あるいは他の溶媒中に分散する際冷却せず、あるいは温度をかけて分散を行う方法、および分散後の液や塗布液を加熱処理する方法とがあるが、分散後に行なうのが特に好ましい。

【0092】

一般式 (II) の染料を含有する固体微粒子分散物が、特定の層に複数種用いられているときは少なくとも 1 種が熱処理されていればよい。

【0093】

分散時及び分散後熱処理中の pH は分散物が安定に存在する条件であればよく、好ましくは pH 2.0 以上 8.0 以下、より好ましくは 2.0 以上 6.5 以下、更に好ましくは 2.5 以上 4.5 未満である。熱処理中の pH がこの範囲であると塗布物の膜強度改良の点で好ましい。

分散物の pH 調整は、例えば硫酸、塩酸、酢酸、クエン酸、リン酸、しゅう酸、炭酸、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムやそれらからなる緩衝液を用いることができる。

【0094】

熱処理をする温度としては熱処理をする工程、粉体ないし粒子の大きさ形状、熱処理条件、溶媒などによって異なるので一概には云えず 40℃ 以上で染料が分解しない範囲であれば何度でもよいが、粉体で熱処理する場合には 40℃ ないし 200℃ が適当であり、好ましくは 50℃ ないし 150℃ が適当であり、溶媒中で熱処理する場合には 40℃ ないし 150℃、好ましくは 50℃ ないし 150℃

、分散中に熱処理する場合には40℃ないし90℃が適当であり、好ましくは50℃ないし90℃、分散後の分散液を熱処理する場合には40℃ないし100℃が適当であり、好ましくは50℃ないし95℃である。熱処理の温度が40℃より低いと効果が乏しく好ましくない。

【0095】

熱処理が溶媒中で行われる場合、その溶媒の種類としては、染料を実質的に溶解しないものであれば制限はなく、例えば水、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソアミルアミルコール、オクタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチルセロソルブ）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン）、エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル）、アルキルカルボン酸類（例えば、酢酸、プロピオン酸）、ニトリル類（例えば、アセトニトリル）、エーテル類（例えば、ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン）、アミド類（例えば、ジメチルホルムアミド）等を挙げることができる。

【0096】

また、これらの溶媒単独では染料が溶解してしまう場合でも、水や他の溶媒と混合したり、pHを調節することで染料が実質溶解しなければ使用することができる。

【0097】

熱処理する時間についても一概には云えず、温度が低ければ長時間を要し、高ければ短時間で済む。製造工程上影響のない範囲内で熱処理が実現できるように任意に設定することができるが、通常1時間ないし4日であることが好ましい。

【0098】

写真感光材料に染料の微粒子を含有してなる層を設けるには、このようにして得た微粒子を適当なバインダー中に分散させることによってほぼ均一な粒子の固体分散物として調製した後、これを所望の支持体上に塗設することによって設けることができる。

上記バインダーは感光性乳剤層や、非感光性層に用いることができる親水性のコロイドであれば特に制限はないが、通常ゼラチンまたはポリビニルアルコール

やポリアクリルアミド等の合成ポリマーが用いられる。

【0099】

固体分散物中の微粒子は、平均粒子径 $0.005\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01\mu\text{m} \sim 0.7\mu\text{m}$ であることが好ましい。この範囲であると微粒子の非凝集性、光の吸収効率の点で好ましい。

本発明で用いる一般式 (II) の染料の固体微粒子分散物は、単独又は複数の固体微粒子分散物と併用して使用することができる。

【0100】

さらに、固体微粒子を添加する親水性コロイド層はただ一層でも良いし、複数層であっても良い。たとえば、単独の固体微粒子分散物をただ一層に添加する場合、複数層に分割して添加する場合、複数の固体微粒子分散物をただ一層に同時に添加する場合、それぞれ別層に添加する場合などが例として挙げられるが、上記に限られるものではない。

【0101】

さらに、固体微粒子分散物は、アンチハレーション層として必要な量を組み込まれたうえ、イラジエーション防止用に感光性ハロゲン化銀乳剤層に必要な量を添加されることもできる。

本発明で用いる一般式 (II) の染料の固体微粒子分散物を含有する親水性コロイド層は、支持体とこれに最も近いハロゲン化銀乳剤層の間に設けられる。ここで、支持体とこれに最も近いハロゲン化銀乳剤層の間には、固体微粒子分散物を含有する親水性コロイド層以外の他の非感光性親水性コロイド層を有していてもよい。

【0102】

本発明で用いる染料の固体微粒子分散物は、ハロゲン化銀写真感光材料において、染料の色相に応じて非感光性親水性コロイド層に含有されるが、該非感光性層が複数層設けられている態様の感光材料においては、これらの複数層に含有させることもできる。

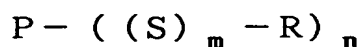
本発明の固体微粒子分散物中の染料濃度は $0.1 \sim 50$ 重量%が適当であり、好ましくは $2 \sim 30$ 重量%である。染料濃度がこの範囲であると分散物の粘度の

点で好ましい。また、固体微粒子染料の好ましい塗布量は、約 0.05~0.5 g/cm² である。

【0103】

本発明においては、固体微粒子分散物とともに下記一般式 (VI) で表わされる化合物を同一写真構成層に含有することが好ましい。

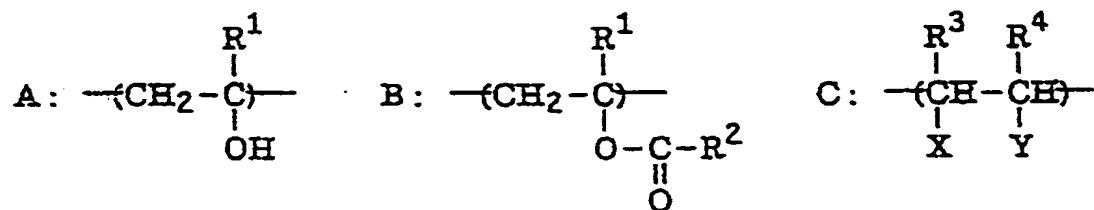
一般式 (VI)



一般式 (VI) 中、R は水素原子、疎水性基または疎水性重合体を表わし、P は下記構層単位 A、B 及び C のうちの少なくとも 1 つを含み、P の重合度が 10 以上 3500 以下の重合体を表わす。n は 1 又は 2 を表わす。m は 1 又は 0 を表わす。

【0104】

【化 32】



【0105】

ここで、R¹ は -H 又は炭素数 1~6 のアルキル基を表わし、R² は -H 又は炭素数 1~10 のアルキル基を表わし、R³ は -H 又は -CH₃ を表わし、R⁴ は H、-CH₃、-CH₂COOH (アンモニウム基又は金属塩を含む) 又は -CN を表わし、X は -H、-COOH (アンモニウム基又は金属塩を含む) 又は -CONH₂ を表わし、Y は -COOH (アンモニウム基又は金属塩を含む)、-SO₃H (アンモニウム基又は金属塩を含む)、-OSO₃H (アンモニウム基又は金属塩を含む)、-CH₂SO₃H (アンモニウム基又は金属塩を含む)、-CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H (アンモニウム基又は金属塩を含む) 又は -CONHCH₂CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃Cl⁻ を表わす。

【0106】

上記一般式 (VI) で表わされる化合物の代表的な例として、ビニルアルコールとビニルエステルのランダム又はブロック共重合体あるいは更にカルボキシ基等のアニオン性基を有する第3モノマー成分を含むビニルアルコールとビニルエステルのランダム又はブロック共重合体の末端をアルキル基又は疎水性重合体で変性したものが挙げられる。

【0107】

ポリビニルアルコール (PVA) 系重合体は、従来から写真分野において、それ自身保護コロイドとして、又はフィルムの強度向上のためにゼラチン等の水溶性蛋白質保護コロイドとブレンドして用いられている (例えば、特開昭63-20349号公報) が、一般式 (VI) で表される化合物を染料の固体微粒子分散物と組み合わせて用いることにより、染料とバンダー (ゼラチン等) の相互作用により、塗布が困難になったり、所望の吸収を有する塗布層が得にくいといった問題が解決でき好ましい。

【0108】

本発明で好ましく用いられる一般式 (VI) で表される化合物は、写真分野で従来用いられていた界面活性剤よりも比較的分子量大なことが好ましい (分子量1000以上)。更に従来の界面活性剤の親水性基が、エチレンオキサイド等のノニオン性のアルキレンオキサイド基、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基などのアニオン性基、四級アンモニウム基などのカチオン性基を通常一つ有しているのに対して、一般式 (VI) で表される化合物の親水性基は、OH基を含むモノマー単位の繰り返し構造、アニオン性基の繰り返し構造及びカチオン性基の繰り返し構造のうちのいずれか1つ以上を有することが必要である。

【0109】

一般式 (VI) で表される化合物は、塗布助剤、帯電防止剤、表面摩擦調節剤、表面疎水化剤としても使用することができる。

【0110】

一般式 (VI) における R の疎水性基としては、脂肪族基 (例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基など)、芳香族基 (例えばフェニル基、ナフチル基など) 及び脂環基があり、これらは置換されているものも含む。置換基としては

、脂肪族基、芳香族基、脂環基、複素環基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、N-置換スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキル基、アシル基などが挙げられる。

【0111】

一般式 (VI) における R の疎水性基がアルキル基の場合には、炭素数 3～70、好ましくは 4～50、特に 8～24 が好ましい。

更に、R は、置換又は未置換の、脂環基、芳香族炭化水素基又は疎水性重合体の場合、分散安定性を高める効果がより大きい。

【0112】

また、一般式 (VI) における R が疎水性重合体の場合、ポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル（例えばポリメタクリル酸メチル）及びその誘導体、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体、ポリブテン、ポリ酢酸ビニル、ポリバーサチック酸ビニル等に代表される水に不溶性のビニル重合体やビニル共重合体、ポリオキシプロピレンやポリオキシテトラメチレンの如き水に不溶性のポリオキシアルキレン類、更にはポリアミド及びポリエステル等の水不溶性重合体等が挙げられる。特にポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル及びその誘導体、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体並びにポリ塩化ビニルが好ましく用いられる。また、疎水性重合体の重合度は 2 以上 500 以下、好ましくは 2 以上 200 以下、更に好ましくは 2 以上 100 以下である。

【0113】

一般式 (VI) の R が疎水性基の場合の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0114】

【化 3 3】

(S-1) $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-}$

(S-2) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-}$

(S-3) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NHCOCH}_2\text{-}$

(S-4) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$

(S-5) $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$

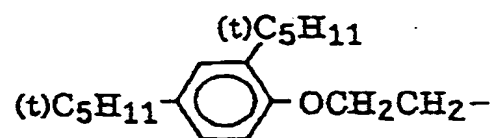
(S-6) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$

(S-7)  $\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$

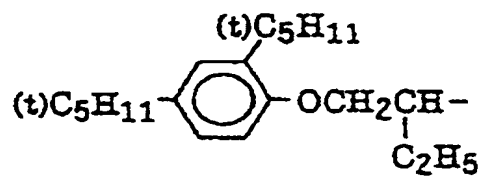
【0 1 1 5】

【化 34】

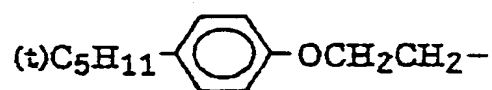
(S-8)



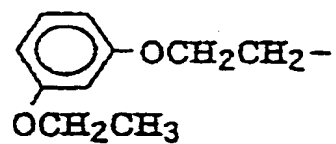
(S-9)



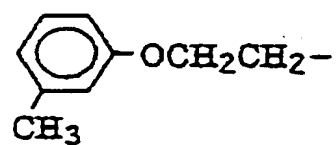
(S-10)



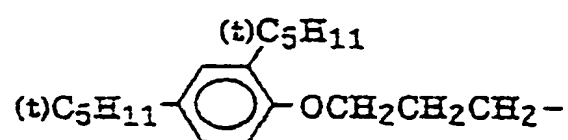
(S-11)



(S-12)



(S-13)

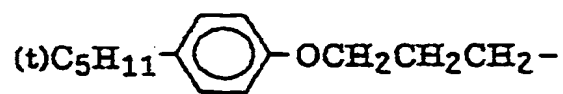


特平 10-363003

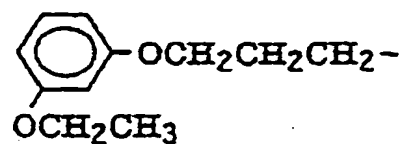
【0116】

【化 3 5】

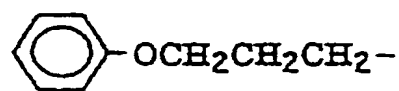
(S-14)



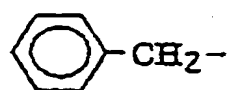
(S-15)



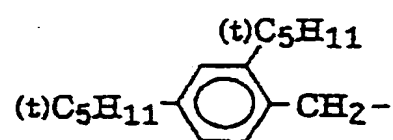
(S-16)



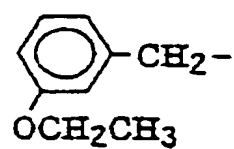
(S-17)



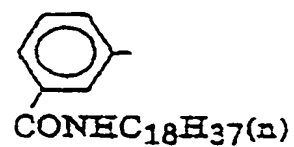
(S-18)



(S-19)



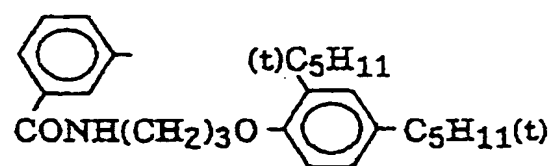
(S-20)



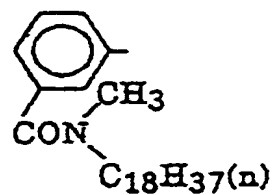
【0 1 1 7】

【化 36】

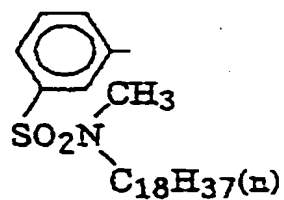
(S-21)



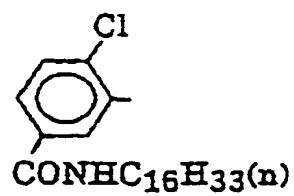
(S-22)



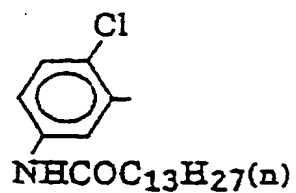
(S-23)



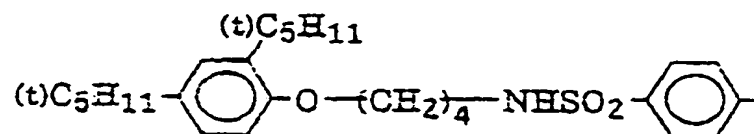
(S-24)



(S-25)



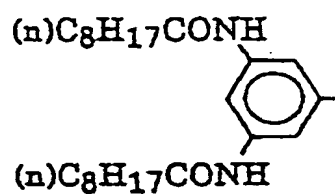
(S-26)



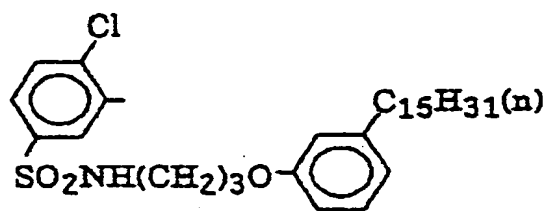
【0118】

【化37】

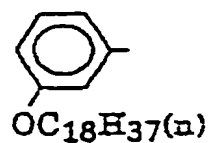
(S-27)



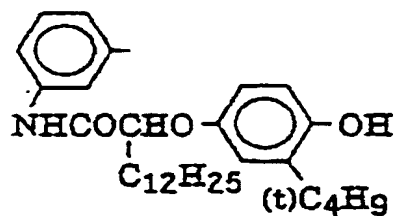
(S-28)



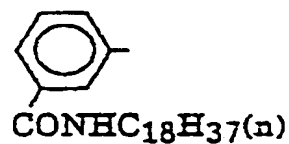
(S-29)



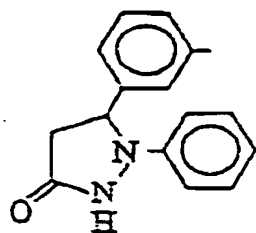
(S-30)



(S-31)



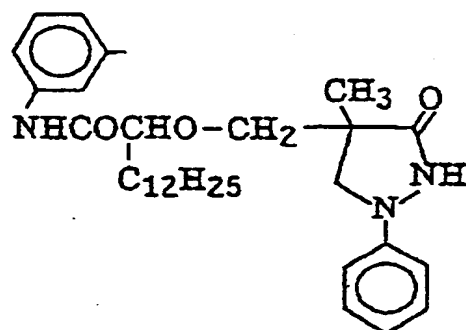
(S-32)



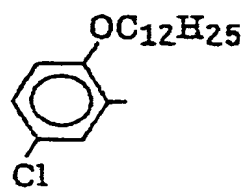
【0119】

【化38】

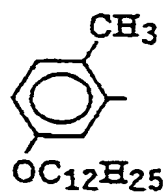
(S-33)



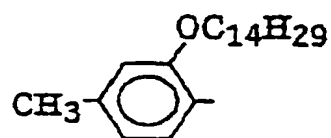
(S-34)



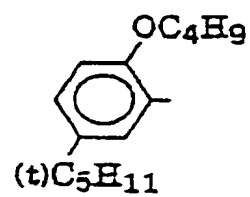
(S-35)



(S-36)



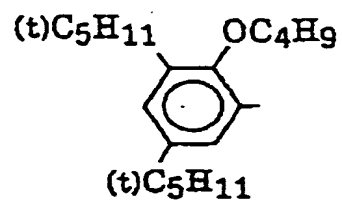
(S-37)



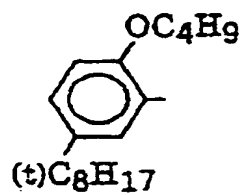
【0120】

【化39】

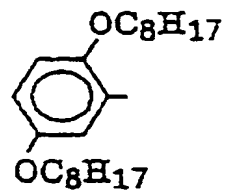
(S-38)



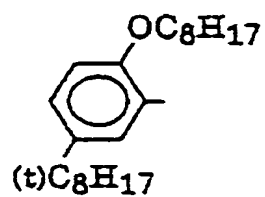
(S-39)



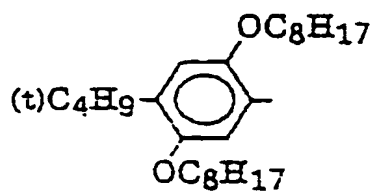
(S-40)



(S-41)



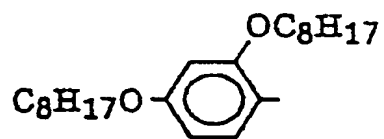
(S-42)



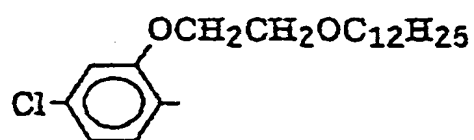
【0121】

【化40】

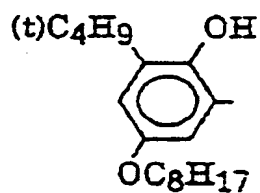
(S-43)



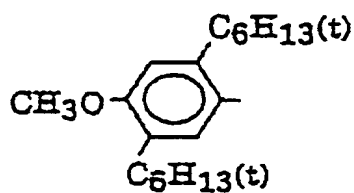
(S-44)



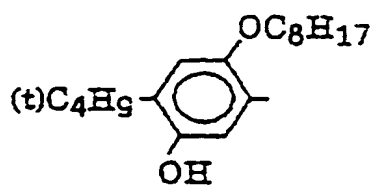
(S-45)



(S-46)



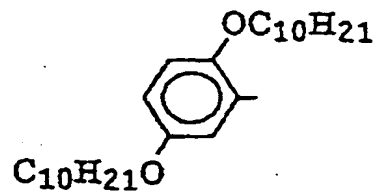
(S-47)



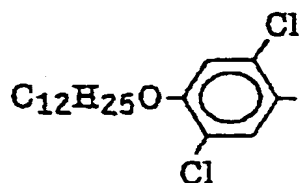
【0122】

【化 4 1】

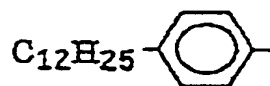
(S-48)



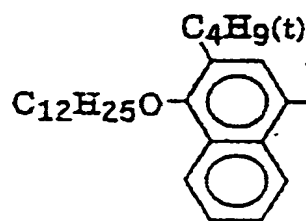
(S-49)



(S-50)



(S-51)



【0 1 2 3】

一般式 (VI) で表される化合物に関し、P は上記構造単位 A、B 及び C のうちの少なくとも 1 つを含む重合体である。

【0 1 2 4】

構造単位 A としては具体的には、ビニルアルコール、 α -メチルビニルアルコール、 α -プロピルビニルアルコール等が挙げられる。

構造単位 B としては酢酸ビニル、蟻酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びこれら

の α 置換体が挙げられる。

【0125】

更に構造単位Cとしてはアクリル酸、メタクリル酸又はクロトン酸（それぞれアンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）、マレイン酸又はイタコン酸（それぞれモノアルキルエステル、アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）、ビニルホスホン酸、ビニル硫酸、アクリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、2-アクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸又は2-メタクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸（それぞれアンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド又はメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等の水中でイオン解離する単量体単位が挙げられる。

【0126】

これらの中で構造単位Aとしては、ビニルアルコール単位が、構造単位Bとしては酢酸ビニル単位が、また構造単位Cとしてはカルボン酸（アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）又はスルホン酸（アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）がより好ましい単位である。

【0127】

上記構造単位A、B及びCの含量については特に制限はないが、構造単位Cの含量が1モル%以下の場合、一般式(VI)で表される重合体が水溶性又は水分散性であるためには、構造単位Aの含量は50モル%~100モル%であるのが好ましい。

【0128】

本発明で好ましく用いられる一般式(VI)で表される化合物は水溶性から水分散性まで広い範囲のものを含む。本発明で好ましく用いられる一般式(VI)で表される化合物が水溶性又は水分散性である限りにおいては、Pが上記構造単位A、B及びC以外の構造単位を含むことも何ら差し支えなく、これらの構造単位として、例えばエチレン、プロピレン、イソプテン、アクリロニロリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル又はフッ化ビニル単位が挙げられる。

【0129】

該Pの重合度は10～3500、好ましくは10～2000、更に好ましくは10～1000、特に好ましくは10～500である。

【0130】

構造単位A及びBにおける R^2 の低級アルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が挙げられ、特にメチル基が好ましい。また、該アルキル基はヒドロキシル基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルホンアミド基等により置換されていてもよい。

【0131】

親水性コロイド層のバインダーとして、写真性、製造適性、物理性などの理由でゼラチンが最も一般的に用いられる。一般式(VI)で表される化合物をゼラチンに対して1重量%以上の割合で混合して用いる場合、ゼラチンと相溶する組成の化合物が好ましい。そのような化合物としては、構造単位Bが50モル%以下、構造単位Cがカルボキシル基を含み且つ該カルボキシル基が単位あたり1個の場合その含率が5モル%以上、好ましくは10モル%以上、特に好ましくは15モル%以上であり、該カルボキシル基が単位あたりn個の場合その含率は上記の $1/n$ が好ましい。ゼラチンとの相溶性の観点より特に好ましい一般式(VI)で表される化合物としては、構造単位Aがビニルアルコールで含率が50モル%以上、構造単位Bが酢酸ビニルで40モル%以下、構造単位Cがイタコン酸(アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)で2モル%以上である重合体である。

【0132】

また写真要素は通常親水性バインダーの多層構成よりなるが、層構成によってはある層のバインダーとして、一般式(VI)で表される化合物を単独で用いることもでき、そのような場合にはゼラチンと相溶性が十分でないものも用いることができる。

【0133】

一般式(VI)で表される化合物は、本発明の感材の用途により、これを構成するP及びRの最適化学組成、分子量等は異なるが、どの目的においても、PとR

の重量比が $0.001 \leq R/P \leq 2$ 、より好ましくは $0.01 \leq R/P \leq 1$ の組成を有するものが特に好ましい。

【0134】

本発明における一般式 (VI) で表わされる化合物の具体例を表 A に挙げるが、これに限定されるものではない。

【0135】

【表 9】

表-A

化合物 No.	R	P				n ³
		重合度	A*1 含率 (モル%)	B*2 含率 (モル%)	C 含率(モル%)	重合度
VI-1	(S-1)	—	98	2	—	300
VI-2	(S-1)	—	88	12	—	300
VI-3	(S-1)	—	98	2	—	200
VI-4	(n)C ₄ H ₉	—	90	10	—	78
VI-5	(n)C ₈ H ₁₇	—	88	12	—	88
VI-6	(n)C ₃₀ H ₆₁	—	88	12	—	750
VI-7	(n)C ₁₈ H ₃₇	—	98	2	—	260
VI-8	C ₁₂ H ₂₅ (分岐)	—	98	2	—	300
VI-9	ポリメタクリル酸 メチル	22	94.5	2.5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ \\ \text{CONHC-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110
VI-10	ポリスチレン	20	93.6	1.4	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$	150
VI-11	ポリオキシブレン ビレン	55	79.1	15.9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$	440
VI-12	ポリスチレン	10	89.7	0.3	同上	45

特平 10-363003

【0136】

【表 10】

表-A(つづき1)

化合物 No.	R	P					n*3
		重合度	A*1 含率 (モル%)	B*2 含率 (モル%)	C 含率(モル%)	重合度	
VI-13	ポリスチレン	10	0	70.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ \\ \text{CONH-C-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	105	1
VI-14	ポリオキシプロピレン	50	95.6	2.4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ \\ \text{CONH-C-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110	2
VI-15	ポリスチレン	20	95.4	1.6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$	85	2
VI-16	ポリスチレン	20	88	2	同上	300	1
VI-17	ポリメタクリル酸 メチル	30	88	2	同上	300	1
VI-18	ポリアクリル酸 n-ブチル	30	88	2	同上	300	1

特平 10-363003

【0137】

【表 11】

表-A(つづき2)

化合物 No.	R	P				n*3
		重合度	A*1含率 (モル%)	B*2含率 (モル%)	C含率(モル%) 重合度	
VI-20	(S-1)	—	88	2	同 上 10.0 400	1
VI-21	(S-1)	—	88	2	同 上 7.5 300	1
VI-22	(S-1)	—	88	2	同 上 5.0 300	1
VI-23	ポリメタクリル酸 n-ブチル	10	98	2	— 300	1
VI-24	ポリスチレン	20	98	2	— 300	1
VI-25	(S-7)	—	98	2	— 180	1
VI-26	(S-8)	—	98	2	— 110	1
VI-27	(S-10)	—	98	2	— 190	1
VI-28	(S-18)	—	98	2	— 88	1
VI-29	(S-27)	—	98	2	— 200	1
VI-30	(S-50)	—	98	2	— 200	1
VI-31	(S-39)	—	93	2	CH ₂ COONa -(CH ₂ CH)- COOH 5.0 400	1
VI-32	(S-50)	—	93	2	同 上 400	1

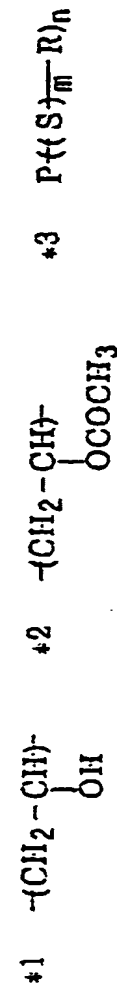
特平 10-363003

【0138】

【表 12】

表-A(つづき3)

化合物 No.	R	P				n ^{*3}	m ^{*3}
		重合度	A ^{*1} 含率 (モル%)	B ^{*2} 含率 (モル%)	C 含率(モル%)		
VI-33	(S-1)	—	93	2	$-(\text{CH}_2-\text{CH})-\text{COONa}$ COONa	300	1
VI-34	(S-39)	—	93	2	同上	300	1
VI-35	(S-50)	—	93	2	同上	300	1
VI-36	ポリスチレン	20	93	2	同上	200	1
VI-37	H	—	97	2	$-(\text{CH}_2-\text{CH})-\text{COOH}$ COOH	400	0
VI-38	H	—	88	12	—	300	0
VI-39	H	—	88	10	$-(\text{CH}_2-\text{CH})-\text{COOH}$ COOH	300	0



【0139】

本発明における一般式 (VI) の化合物の使用量は、使用する固体微粒子分散物の物性、量によって異なるが、通常 $0.001 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.002 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。この範囲であると塗布面の均一性良化の点で好ましい。

本発明において一般式 (VI) の化合物は、分散物を調製する際の分散剤として用いても、分散後に共存させても、塗布直前に共存させてもよい。

【0140】

一般式 (VI) で表される化合物は、例えば、特開昭 62-288643 号、同 61-254237 号、同 61-254238 号、同 61-254239 号、同 61-254240 号等の公報に記載される方法によって合成することができる。また、一般式 (VI) の重合体における R がアルキル基の場合は、市販品としても入手可能である（例えば、株式会社クラレ製 MP-103、MP-203、MP102 など）。

【0141】

本発明の一般式 (A) で表されるシアンカプラーについて、詳細に説明する。

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年 L.P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J.A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (Mc Graw Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96~103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。本発明の一般式 (A) で表される化合物はベンゼン誘導体ではないが、置換基の電子効果を示す尺度として、

置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明においては今後、 σ_p 値をこのような意味で使用する。また、本発明でいう「親油性」とは室温下での水に対する溶解度が 10% 以下のものである。

【0142】

本明細書中、脂肪族とは、直鎖、分岐又は環状で飽和であっても不飽和であってもよく、例えばアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、またはシクロアルケニルを表し、これらはさらに置換基を有していても良い。また、芳香族とはアリールを表し、これはさらに置換基を有していても良く、複素環（ヘテロ環）とは環内にヘテロ原子を持つものであり、芳香族基であるものをも含み、さらに置換基を有してもかまわない。本明細書中の置換基およびこれらの脂肪族、芳香族及び複素環における有してもよい置換基としては、特に規定のない限り置換可能な基であればよく、例えば脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、複素環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、脂肪族カルバモイル基、芳香族カルバモイル基、脂肪族スルホン基、芳香族スルホン基、脂肪族フルファモイル基、芳香族フルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、芳香族スルホンアミド基、脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、脂肪族スルフィニル基、芳香族スルフィニル基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシアミノ基、ハロゲン原子等を挙げることができる。

【0143】

以下に本発明の一般式 (A) で表されるシアンカプラーについて詳しく述べる。

Z^a 及び Z^b はそれぞれ $-C(R^3)=$ 又は $-N=$ を表す。但し、 Z^a 及び Z^b の何れか一方は $-N=$ であり、他方は $-C(R^3)=$ である。

【0144】

R^3 は水素原子又は置換基を表し、置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、ア

ルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基等を挙げることができる。これらの基は R^3 で例示したような置換基で更に置換されていてもよい。

【0145】

さらに詳しくは、 R^3 水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、アルキル基（例えば、炭素数1～32の直鎖、または分岐鎖アルキル基、アラキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、トリデシル、2-メタンスルホニルエチル、3-（3-ペンタデシルフェノキシ）プロピル、3-〔4-〔2-〔4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ〕ドデカンアミド〕フェニル〕プロピル、2-エトキシトリデシル、トリフルオロメチル、シクロペンチル、3-（2，4-ジ-*t*-アミルフェノキシ）プロピル）、アリール基（例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2，4-ジ-*t*-アミルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル）、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、2-（2，4-ジ-*t*-アミルフェノキシ）ブタンアミド、4-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ）ブタンアミド、2-〔4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ

} デカンアミド)、アルキルアミノ基 (例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、
 ドデシルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基 (例えば
 、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミノ
 アニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ、N-アセチル
 アニリノ、2-クロロ-5-{2-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキ
 シ)ドデカンアミド} アニリノ)、ウレイド基 (例えば、フェニルウレイド、メ
 チルウレイド、N, N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基 (例えば
 、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-メチル-N-デシルスルファ
 モイルアミノ)、アルキルチオ基 (例えば、メチルチオ、オクチルチオ、テトラ
 デシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(
 4-*t*-ブチルフェノキシ)プロピルチオ)、アリールチオ基 (例えば、フェニ
 ルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェ
 ニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ
)、アルコキシカルボニルアミノ基 (例えば、メトキシカルボニルアミノ、テ
 トラデシルオキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基 (例えば、メタンスル
 ホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トル
 エンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メトキシ-5-*t*-ブ
 チルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基 (例えば、N-エチルカルバモ
 イル、N, N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カル
 バモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-{3-(2, 4-ジ
t-アミルフェノキシ)プロピル}カルバモイル)、スルファモイル基 (例えば
 、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-
 ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモ
 イル、N, N-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基 (例えば、メタンスル
 ホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、ア
 ルコキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル
 、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキ
 シ基 (例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラ
 ニルオキシ)、アゾ基 (例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4

ーピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド、3-オクタデセニルスクシンイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、ドデカンスルフィニル、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル)を表す。

【0146】

R³ として好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基を挙げることができる。

【0147】

更に好ましくはアルキル基、アリール基であり、凝集性の点からより好ましくは、少なくとも一つの置換基を有するアルキル基、アリール基であり、更に好ましくは、少なくとも一つのアルキル基、アルコキシ基、スルホニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミド基又はスルホンアミド基を置換基として有するアルキル基若しくはアリール基である。特に好ましくは、少なくとも一つのアルキル基、アシルアミド基又はスルホンアミド基を置換基として有するア

ルキル基若しくはアリール基である。アリール基においてこれらの置換基を有する際には少なくともオルト位又はパラ位に有することがより好ましい。

【0148】

本発明のシアンカラーは、 R^1 と R^2 がいずれも 0.20 以上の電子吸引性基であり、且つ R^1 と R^2 の σ_p 値の和が 0.65 以上にすることでシアン画像として発色するものである。 R^1 と R^2 の σ_p 値の和としては、好ましくは 0.70 以上であり、上限としては 2.0 程度である。

【0149】

R^1 及び R^2 はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基である。好ましくは、0.30 以上の電子吸引性基である。上限としては 1.0 以下の電子吸引性基である。

【0150】

σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基である R^1 及び R^2 の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σ_p 値が 0.20 以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、複素環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。これらの置換基のうち更に置換基を有することが可能な基は、 R^3 で挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0151】

R^1 及び R^2 を更に詳しく述べると、 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基としては、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエ

チル) カルバモイル、N-(4-n-ペンタデカンアミド) フェニルカルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-{3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ) プロピル} カルバモイル)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、iso プロピルオキシカルボニル、tert-ブチルオキシカルボニル、iso ブチルオキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基(例えば、ジメチルホスホノ)、ジアリールホスホノ基(例えば、ジフェニルホスホノ)、ジアリールホスフィニル基(例えば、ジフェニルホスフィニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えば、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ)、アシルチオ基(例えば、アセチルチオ、ベンゾイルチオ)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル) スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル)、チオシアネート基、チオカルボニル基(例えば、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメタン、ヘプタフロロプロパン)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、ハロゲン化アルキルアミノ基(例えば、N,N-ジ-(トリフロロメチル) アミノ)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ、1,1,2,2-テトラフロロエチルチオ)、 σ_p 0.20以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、2,4,6-トリクロロフェニル、ペンタクロロフェニル)、複素環基(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ピロリル)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子

）、アゾ基（例えば、フェニルアゾ）またはセレンシアネート基を表す。これらの置換基のうち更に置換基を有することが可能な基は、 R^3 で挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0152】

R^1 及び R^2 の好ましいものとしては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルキルオキシ基、ハロゲン化アルキルチオ基、ハロゲン化アリールオキシ基、2つ以上の $\sigma_p 0.20$ 以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、及び複素環基を挙げることができる。更に好ましくは、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アリールスルホニル基、カルバモイル基及びハロゲン化アルキル基である。 R^1 として最も好ましいものは、シアノ基である。 R^2 として特に好ましいものは、アルコキシカルボニル基であり、最も好ましいのは、分岐したアルコキシカルボニル基（特にシクロアルコキシカルボニル基）である。

【0153】

Xは水素原子または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱しうる基を表すが、離脱しうる基を詳しく述べればハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基、カルバモイルアミノ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基、イミド基、アリールアゾ基などがあり、これらの基は更に R^3 の置換基として許容された基で置換されていてもよい。

【0154】

さらに詳しくはハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、アルコキシ基（例えば、エトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエチルカルバモイ

ルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メタンスルホニルエトキシ、エトキシカルボニルメトキシ)、アリアルオキシ基(例えば、4-メチルフェノキシ、4-クロロフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-エトキシカルボニルフェノキシ、3-アセチルアミノフェノキシ、2-カルボキシフェノキシ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルキルもしくはアリアルスルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ)、アシルアミノ基(例えば、ジクロルアセチルアミノ、ヘプタフルオロブチルアミノ)、アルキルもしくはアリアルスルホンアミド基(例えば、メタンスルホニルアミノ、トリフルオロメタンスルホニルアミノ、p-トルエンスルホニルアミノ)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、エトキシカルボニルオキシ、ベンジルオキシカルボニルオキシ)、アリアルオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ)、アルキル、アリアルもしくはヘテロ環チオ基(例えば、ドデシルチオ、1-カルボキシドデシルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、テトラゾリルチオ)、カルバモイルアミノ基(例えば、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ、N-エチルカルバモイルオキシ、N-エチル-N-フェニルカルバモイルオキシ)、ヘテロ環カルボニルオキシ基(例えば、モルホリノカルボニルオキシ、ピペリジノカルボニルオキシ)、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-ピリジル)、イミド基(例えば、スクシンイミド、ヒダントイニル)、アリアルアゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ)などである。Xはこれら以外に炭素原子を介して結合した離脱基としてアルデヒド類又はケトン類で4当量カブラーを縮合して得られるビス型カブラーの形を取る場合もある。又、Xは現像抑制剤、現像促進剤など写真的有用基を含んでいてもよい。

【0155】

好ましいXは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルもしくはアリアルチオ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカ

ルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基、カップリング活性位に窒素原子で結合する 5 員もしくは 6 員の含窒素ヘテロ環基である。より好ましい X は、ハロゲン原子、アルキルもしくはアリアルチオ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基であり、特に好ましいのはカルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基である。

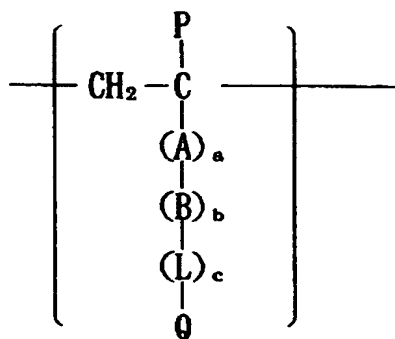
【0156】

一般式 (A) で表されるシアンカプラーは、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は X の基が二価の基になり、二量体以上の多量体や高分子鎖と結合して単重合体若しくは共重合体を形成してもよい。高分子鎖と結合して単重合体若しくは共重合体とは一般式 (A) で表されるシアンカプラー残基を有する付加重合体エチレン型不飽和化合物の単独もしくは共重合体が典型例である。この場合、一般式 (A) で表されるシアンカプラー残基を有するシアン発色繰り返し単位は重合体中に 1 種類以上含有されていてもよく、共重合成分として非発色性のエチレン型モノマーの 1 種または 2 種以上を含む共重合体であってもよい。一般式 (A) で表されるシアンカプラー残基を有するシアン発色繰り返し単位は好ましくは下記一般式 (P) で表される。

【0157】

【化 4 2】

一般式 (P)



【0158】

一般式 (P) 中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基または塩素原子

を示し、Aは $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ または置換もしくは無置換のフェニレン基を示し、Bは置換もしくは無置換のアルキレン基、フェニレン基またはアラルキレン基を示し、Lは $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NHCoo}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ または $-\text{SO}_2\text{NH}-$ を表す。a、b、cは0または1を示す。Qは一般式(A)で表される化合物の R^1 、 R^2 、 R^3 又はXより水素原子が離脱したシアンカプラー残基を示す。重合体としては一般式(A)のカプラーユニットで表されるシアン発色モノマーと芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様モノマーの共重合体が好ましい。

【0159】

芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン型単量体としては、アクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -アルキルアクリル酸（例えばメタクリル酸など）これらのアクリル酸類から誘導されるアミドもしくはエステル（例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*t*-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレートおよび β -ヒドロキシメタクリレート）、ビニルエステル（例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族ビニル化合物（例えばスチレンおよびその誘導体、例えばビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン）、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル（例えばビニルエチルエーテル）、マレイン酸エステル、*N*-ビニル-2-ピロリドン、*N*-ビニリピリジンおよび2-および4-ビニルピリジン等がある。

【0160】

特にアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル類が好

ましい。ここで使用する非発色性エチレン型モノマーは2種以上を一緒に使用することもできる。例えばメチルアクリレートとブチルアクリレート、ブチルアクリレートとスチレン、ブチルメタクリレートとメタクリル酸、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミドなどが使用できる。

【0161】

ポリマーカプラー分野で周知の如く前記一般式(A)に相当するビニル系単量体と共重合させるためのエチレン系不飽和単量体は形成される共重合体の物理的性質および/または化学的性質、例えば溶解度、写真コロイド組成物の結合剤、例えばゼラチンとの相溶性、その可撓性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

【0162】

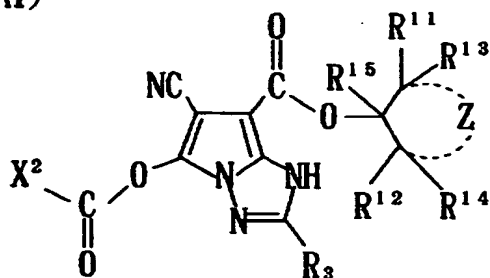
本発明のシアンカプラーをハロゲン化銀感光材料中、好ましくは赤感光性ハロゲン化銀乳剤層に含有させるには、いわゆる内型カプラーにすることが好ましく、そのためには、 R^1 、 R^2 、 R^3 、Xの少なくとも1つの基が所謂バラスト基(好ましくは、総炭素数10以上)であることが好ましく、総炭素数10~50であることがより好ましい。特に R^3 においてバラスト基を有することが好ましい。

一般式(A)で表されるシアンカプラーは、更に好ましくは下記一般式(A1)で表される構造の化合物である。

【0163】

【化43】

一般式(A1)



【0164】

一般式 (A1) 中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子または置換基を表す。置換基としては、置換もしくは無置換の脂肪族基、または置換若しくは無置換のアリール基が好ましく、更に好ましいものとしては以下に述べるものである。

R^{11} 、 R^{12} は、好ましくは脂肪族基を表わし、例えば炭素数 1～36 の、直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルケニル基で、詳しくは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-アミル、*t*-オクチル、トリデシル、シクロペンチル、シクロヘキシルを表わす。脂肪族基は、より好ましくは、炭素数 1～12 である。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は、水素原子又は、脂肪族基を表わす。脂肪族基としては、先に R^{11} 、 R^{12} で挙げた基が挙げられる。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は特に好ましくは水素原子である。

【0165】

Zは、5～8員環を形成するのに必要な、非金属原子群を表わし、この環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子又は炭素原子が挙げられ、更に好ましくは、炭素原子である。

Zで形成される環としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピペラジン環、オキサラン環、チアラン環等が挙げられ、これらの環は、前述した R^3 で表わされるような置換基で置換されていてもよい。

Zで形成される環として好ましくは置換されてもよいシクロヘキサン環であり、特に好ましくは、4位が炭素数 1～24 のアルキル基（前述の R^3 で表わされるような置換基で置換されていてもよい）で置換されたシクロヘキサン環である。

【0166】

一般式 (A1) の R^3 は、一般式 (A) の R^3 と同義であり、特に好ましくはアルキル基またはアリール基であり、より好ましくは、置換したアリール基である。炭素数の観点からは、アルキル基の場合は、好ましくは、1～36個であり

、アリール基の場合は、好ましくは、6～36個である。

アリール基の中でも、カプラー母核との結合位のオルト位にアルコキシ基が置換しているものは、カプラー由来の色素の光堅牢性が低いので好ましくない。

その点で、アリール基の置換基は、置換又は、無置換のアルキル基が好ましく、中でも、無置換のアルキル基が最も好ましい。特に、炭素数1～30個の無置換アルキル基が好ましい。

【0167】

X^2 は、水素原子、または、置換基を表わす。置換基は、酸化カップリング反応時に $X^2 - C(=O)O-$ 基の離脱を促進する基が好ましい。 X^2 は、中でも、ヘテロ環、置換又は無置換のアミノ基、もしくは、アリール基が好ましい。ヘテロ環としては、窒素原子、酸素原子、またはイオウ原子を有する5～8員環で炭素数1～36のものが好ましい。更に好ましくは、窒素原子で結合した5員または6員環で、そのうち6員環が特に好ましい。これらの環はベンゼン環またはヘテロ環と縮合環を形成していてもよい。具体例として、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ラクタム化合物、ピペリジン、ピロリジン、ピロール、モルホリン、ピラゾリジン、チアゾリジン、ピラゾリンなどが挙げられ、好ましくは、モルホリン、ピペリジンが挙げられ、特にモルホリンが好ましい。

置換アミノ基の置換基としては、脂肪族基、アリール基若しくはヘテロ環基が挙げられる。脂肪族基としては、先に挙げた R^3 の置換基が挙げられ、更にこれらは、シアノ基、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルコキシカルボニル基（例えばエトキシカルボニル）、塩素原子、水酸基、カルボキシル基などで置換されていても良い。置換アミノ基としては、1置換よりも2置換の方が好ましい。置換基としてはアルキル基が好ましい。

【0168】

アリール基としては、炭素数6～36のものが好ましく、更に単環がより好ましい。具体例としては、フェニル、4-tert-ブチルフェニル、2-メチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、2,6-ジクロロフェニル、2-クロロフェニル、2,4-ジクロロフェニル等が挙げられる。

本発明に用いられる一般式 (A1) で表されるシアンカプラーは、分子中に油溶化基をもち、高沸点有機溶媒に溶解やすく、またこのカプラー自身及びこのカプラーと発色用還元剤（現像剤）とが酸化カップリングして形成された色素が親水性コロイド層中で非拡散性であることが好ましい。

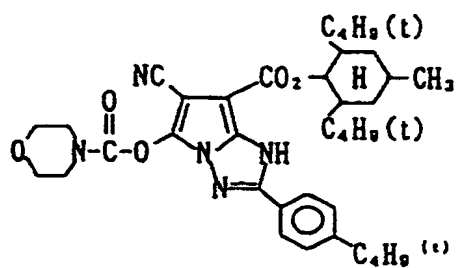
一般式 (A1) で表わされるカプラーは、 R^3 が一般式 (A1) で表わされるカプラー残基を含有していて二量体以上の多量体を形成していたり、 R^3 が高分子鎖を含有していて単重合体若しくは共重合体を形成していてもよい。高分子鎖を含有している単重合体若しくは共重合体とは一般式 (A1) で表わされるカプラー残基を有する付加重合体エチレン型不飽和化合物の単独もしくは共重合体が典型例である。この場合、一般式 (A1) で表わされるカプラー残基を有するシアン発色繰り返し単位は重合体中に 1 種類以上含有されていてもよく、共重合成分としてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル類の如き芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性のエチレン型モノマーの 1 種または 2 種以上を含む共重合体であってもよい。

以下に本発明定義のシアンカプラーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0169】

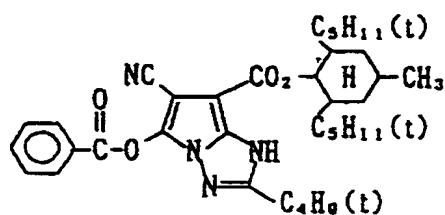
【化 4 4】

(1)



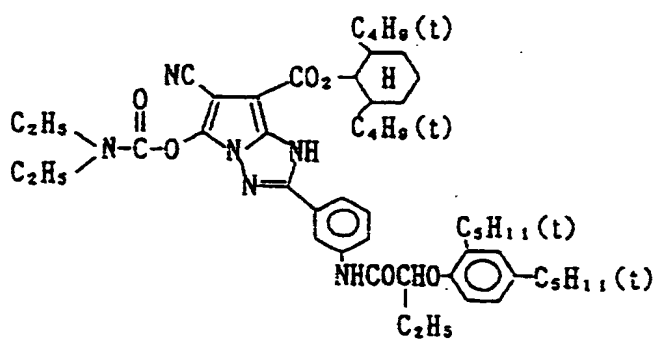
pKa 7.14

(2)

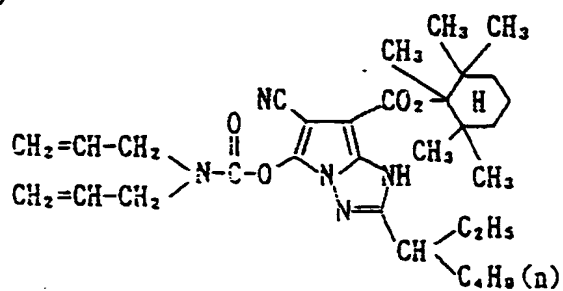


pKa 7.90

(3)



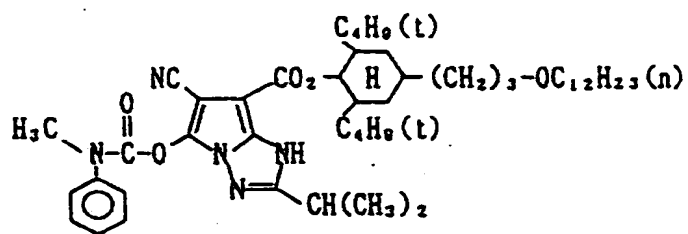
(4)



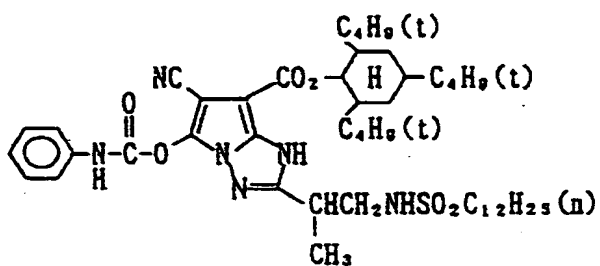
【0170】

【化 4 5】

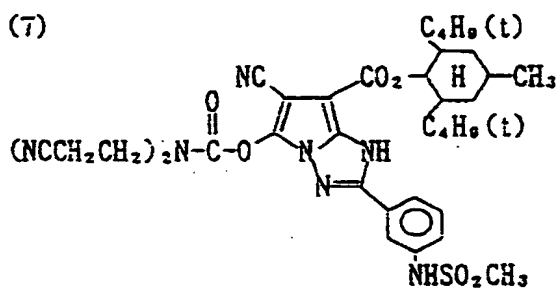
(5)



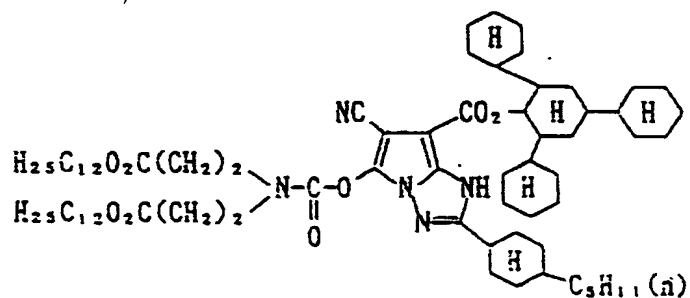
(6)



(7)



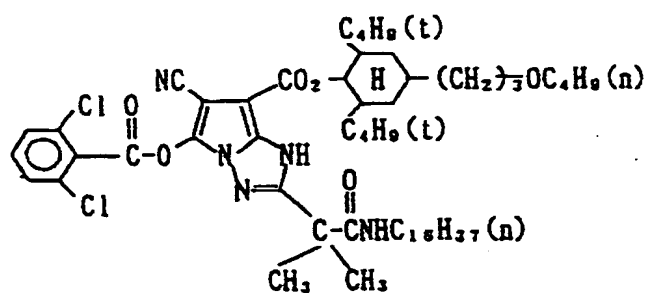
(8)



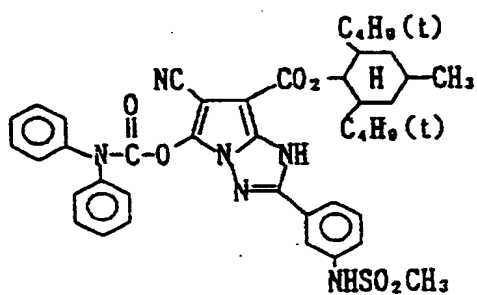
【0 1 7 1】

【化 4 6】

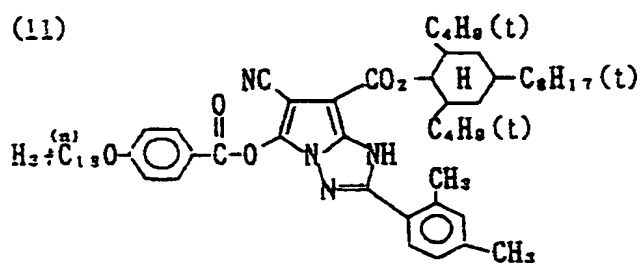
(9)



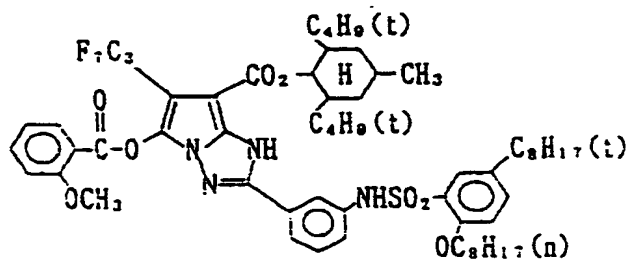
(10)



(11)



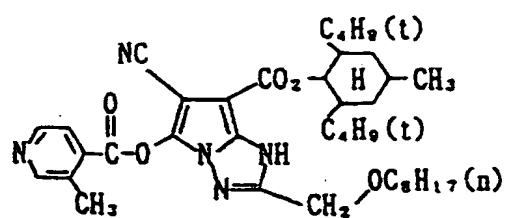
(12)



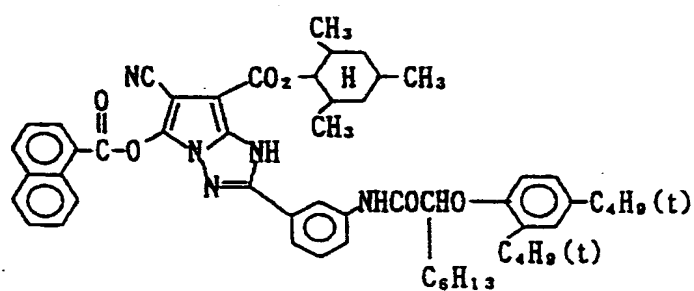
【0 1 7 2】

【化 4 7】

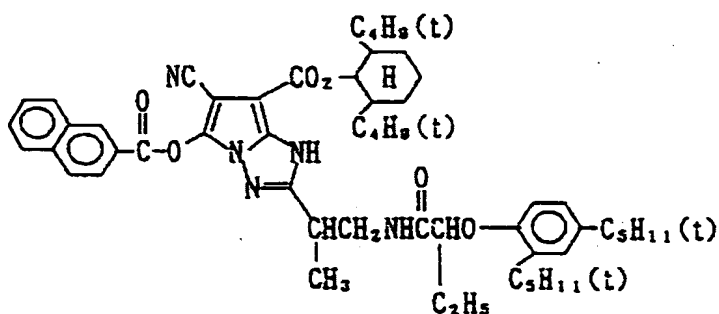
(13)



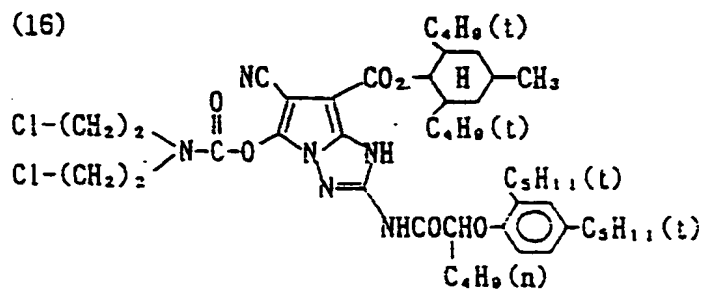
(14)



(15)



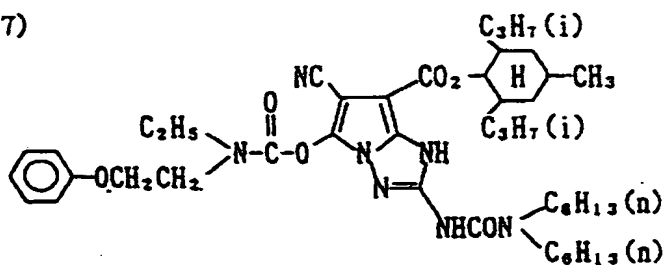
(16)



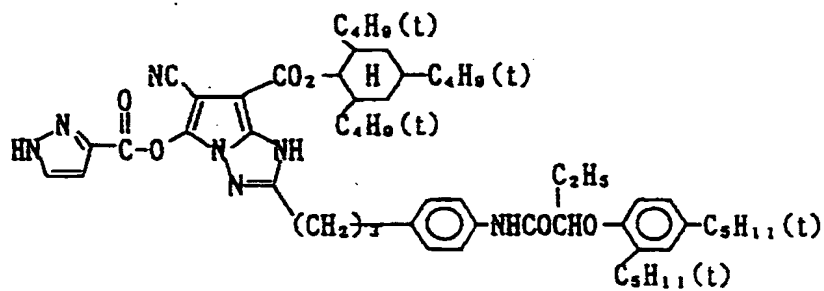
【0 1 7 3】

【化 48】

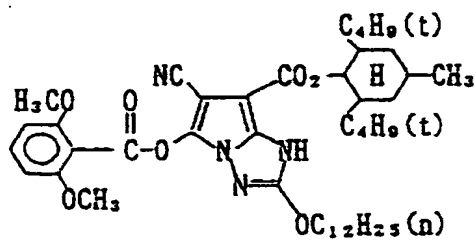
(17)



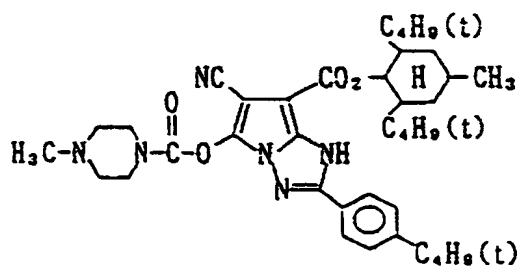
(18)



(19)



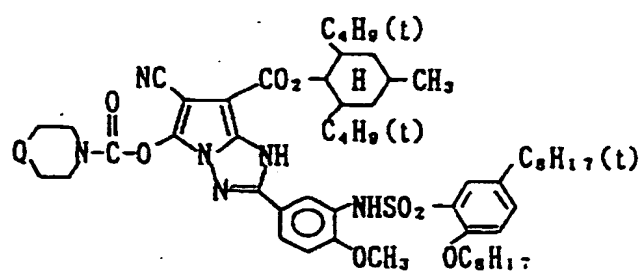
(20)



【0174】

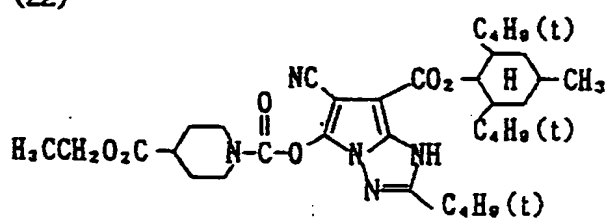
【化 49】

(21)



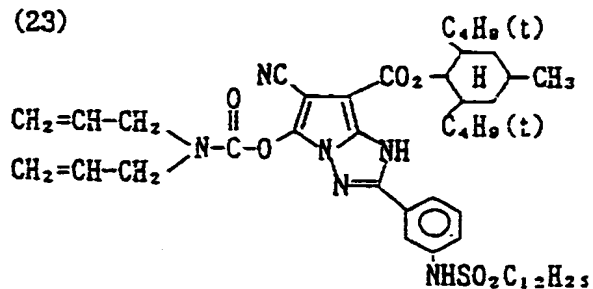
pKa 7.70

(22)

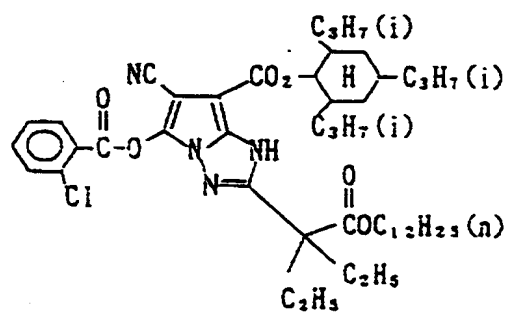


pKa 8.30

(23)



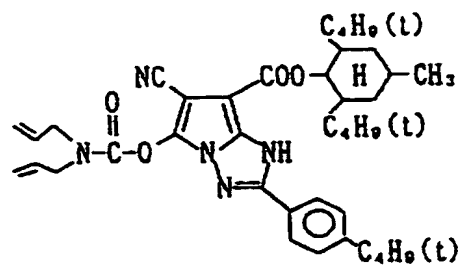
(24)



【0175】

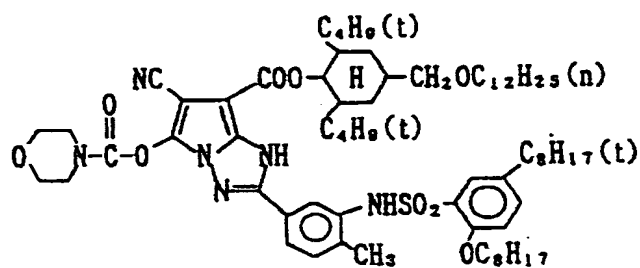
【化 50】

(25)



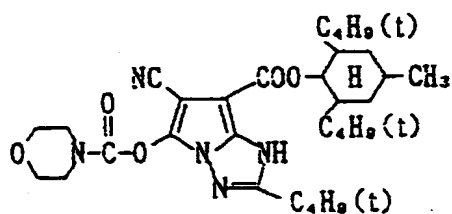
pKa 7.47

(26)



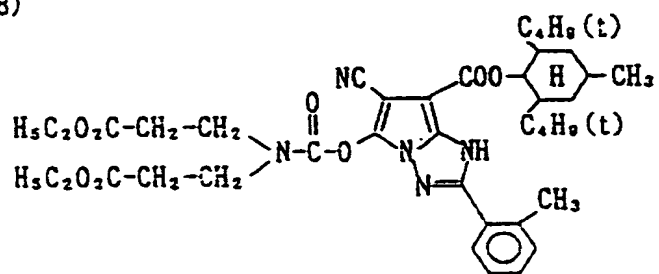
pKa 7.38

(27)



pKa 8.28

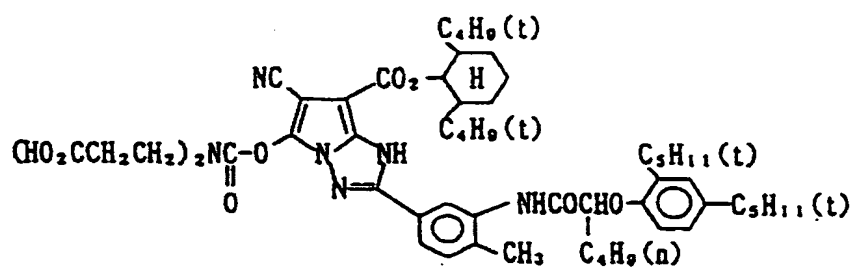
(28)



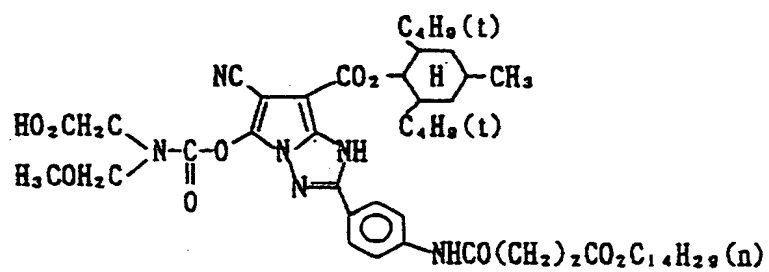
【0176】

【化 5 1】

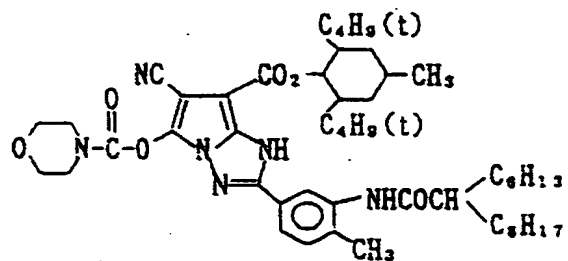
(29)



(30)



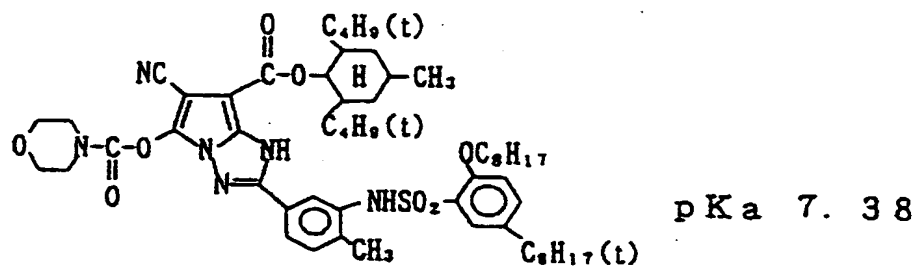
(31)



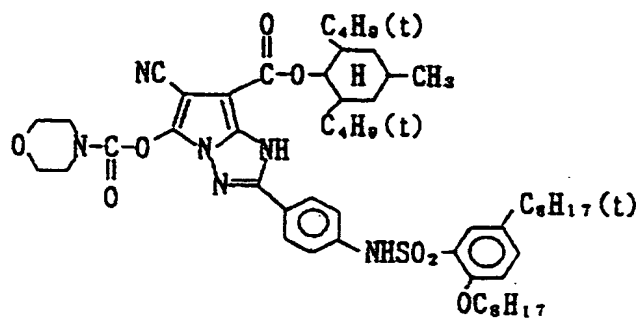
【0177】

【化52】

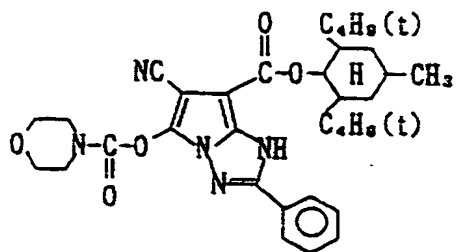
(32)



(33)



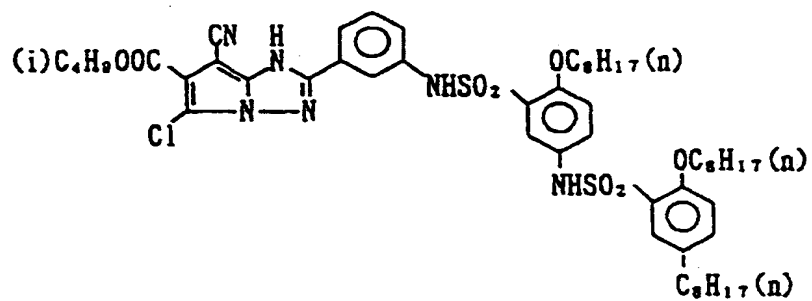
(34)



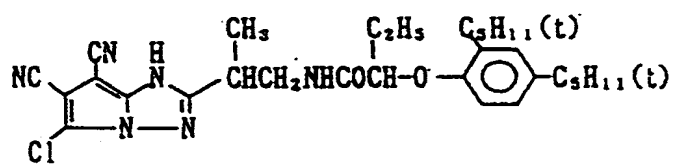
【0178】

【化 53】

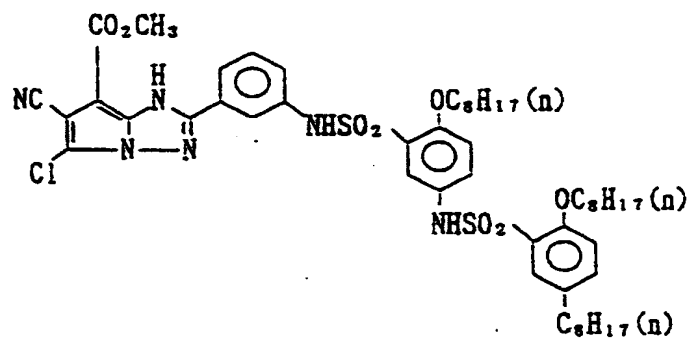
(35)



(36)



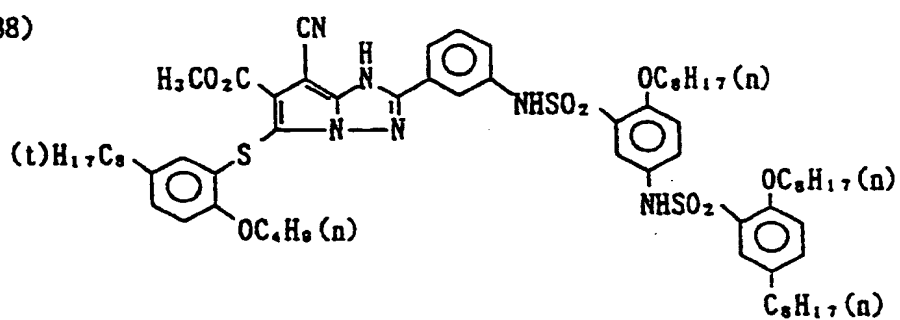
(37)



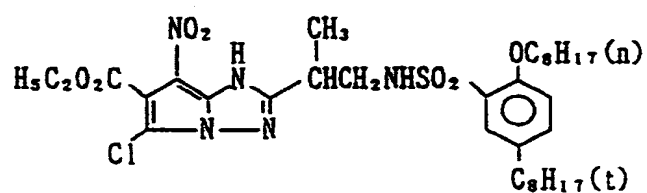
【0179】

【化 54】

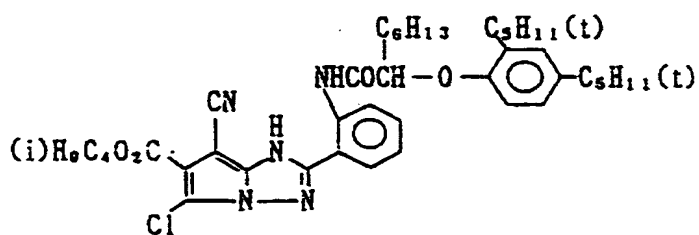
(38)



(39)



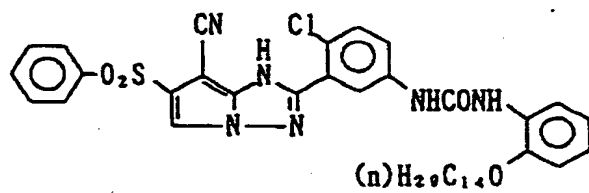
(40)



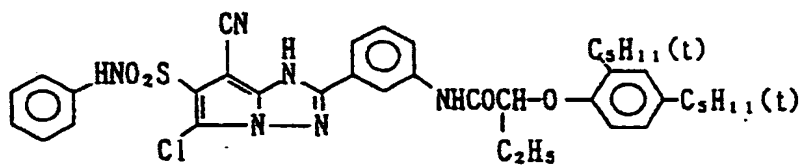
【0180】

【化 55】

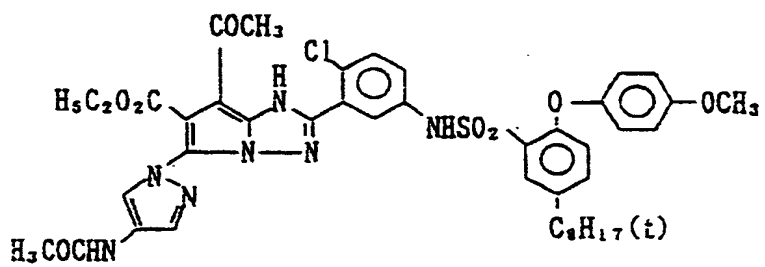
(41)



(42)



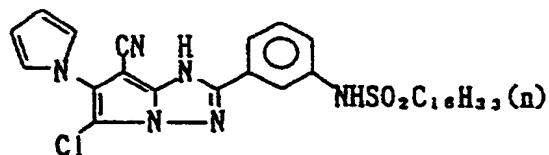
(43)



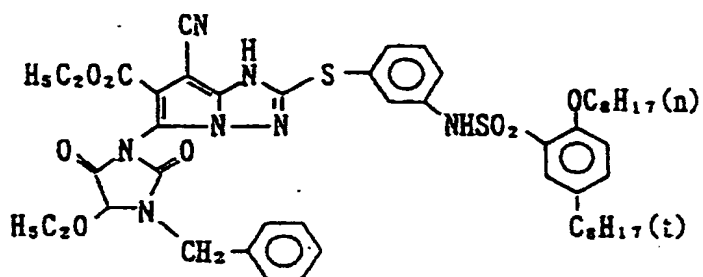
【0181】

【化 56】

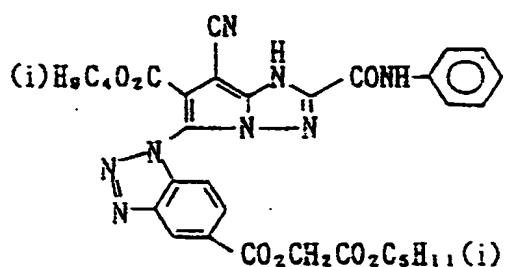
(44)



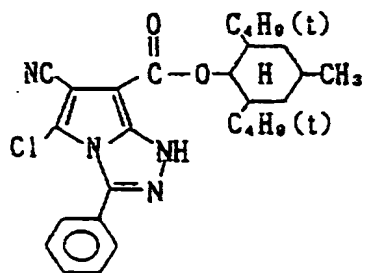
(45)



(46)



(47)



【0182】

一般式 (A) で表わされるシアンカプラーは、公知の方法、例えば、特開平 5-150423 号、同 5-255333 号、同 5-202004 号、同 7-48376 号に記載の方法にて合成する事ができる。

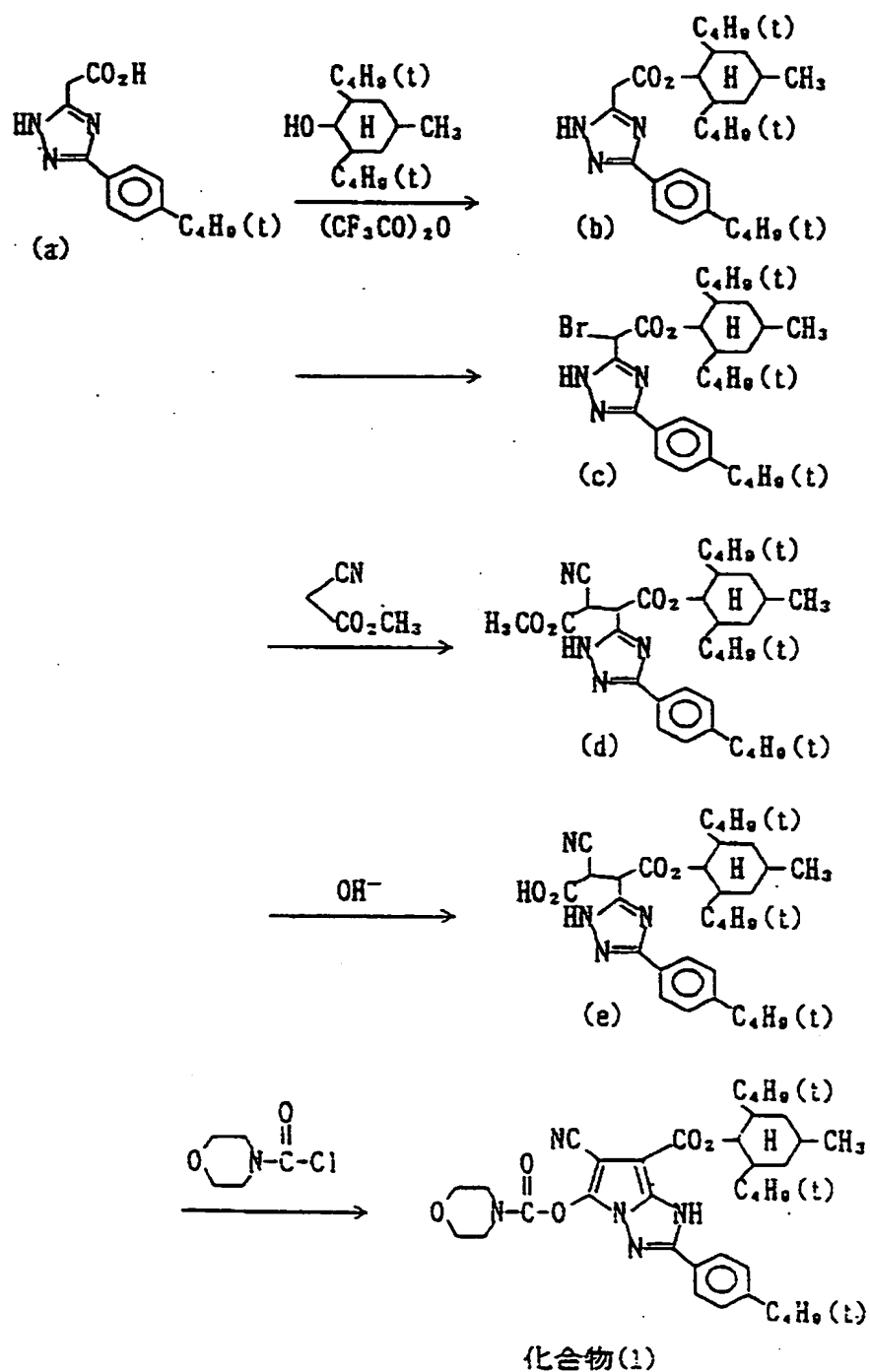
以下に一般式 (A) で表されるシアンカプラーの具体的合成例を示す。

合成例 1. 例示化合物 (1) の合成

下記ルートにより例示化合物（１）を合成した。

【 0 1 8 3 】

【化 5 7】



【 0 1 8 4 】

化合物 (b) の合成

2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルシクロヘキサノール、17 g (75 mmol) のアセトニトリル 200 ml 溶液に、0℃にて無水トリフルオロ酢酸、10.6 ml (75 mmol) を滴下し引き続き、化合物 (a)、15.6 g (60.4 mmol) をゆっくり添加した。反応液を室温にて2時間攪拌した後、水 300 ml、酢酸エチル 300 ml を加え、抽出した。有機層を重曹水、水、食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、アセトニトリルで再結晶する事により、(b) を 19.6 g 得た。

化合物 (c) の合成

19.6 g の (b) の酢酸エチル 200 ml 溶液に、ピリジン 5 ml を加え、ブロミンを水冷下、滴下した。1時間攪拌した後、水 300 ml、酢酸エチル 300 ml を加え、抽出した。抽出後、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、残渣にアセトニトリルを加え、再結晶した。(c) を 18.0 g 得た。

【0185】

化合物 (e) の合成

シアノ酢酸メチル 2.2 g のジメチルアセトアミド 20 ml 溶液に、0℃にて水素化ナトリウム 0.8 g をゆっくり加え、室温にて30分攪拌した。(溶液 S)

ジメチルアセトアミド 50 ml に溶解した 10.0 g の (c) を、冰冷下、(溶液 S) にゆっくり滴下した。1時間攪拌した後、反応液に、水 20 ml に溶解した水酸化ナトリウム 4 g、メタノール 20 ml を添加し、反応温度を 50℃に保ち、1時間攪拌した。反応後、酢酸エチルを 200 ml 加え、塩酸水にて、中和した。水洗浄した後、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去し、粗化合物 (e) を得た。

【0186】

例示化合物 (1) の合成

得られた粗化合物 (e) 8.0 g をジメチルアセトアミド 40 ml、ピリジン 6 ml に溶解し、0℃にて、モルホリノカルバモイルクロリドを 4.3 g 添加した。室温にて2時間攪拌した後、希塩酸水 200 ml に注加し、酢酸エチル 20

0 ml で抽出した。有機相を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下、溶媒を留去し、残査にヘキサンを加え、晶析する事により、例示化合物 (1) を 6.0 g 得た。融点は、256℃～257℃。

【0187】

合成例 2. 例示化合物 (25) の合成

化合物 (1) の合成において、モルホリノカルバモイルクロリドの代わりにジアリルカルバモイルクロリドを 4.5 g 添加し、室温にて、2 時間攪拌した。反応後、希塩酸水 200 ml に注加し、酢酸エチル 200 ml で抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下、溶媒を留去し、残査にヘキサンを加え、晶析する事により目的の例示化合物を 5.5 g 得た。融点は、219℃～220℃。

他の化合物も同様に合成できる。

【0188】

本発明のシアンカプラーの好ましい塗設量はシアンカプラーのモル吸光係数により異なるが、 $0.01 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲で、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ である。

使用するシアンカプラーが一般式 (A1) で表されるカプラーである場合には、好ましい使用量は $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲で、より好ましくは $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

シアンカプラーとハロゲン化銀の使用量の比はカプラーの当量性により異なり 2 当量カプラーでは A g / カプラー比が 1.5～8、4 当量カプラーでは 3～16 の範囲である。本発明においては pKa の低い 2 当量カプラーが好ましく、この場合 A g / カプラー比は 1.5～8 の範囲、好ましくは 2～6、より好ましくは 2.5～5 の範囲である。

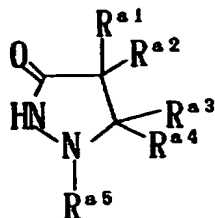
【0189】

本発明において、本発明のシアンカプラーとともに下記一般式 (B) で表される化合物を併用することができる。

【0190】

【化 58】

一般式 (B)



【0191】

一般式 (B) 中、 R^{a1} 、 R^{a2} は各々独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。 R^{a3} 、 R^{a4} は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。 R^{a5} はアリール基を表す。ただし、 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{a3} 、 R^{a4} および R^{a5} の炭素数の合計は 13 以下になることはない。

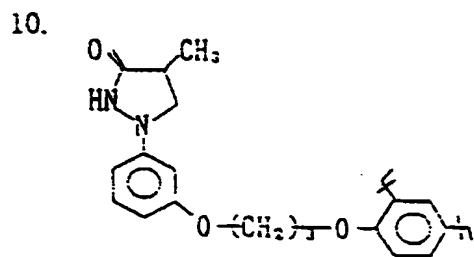
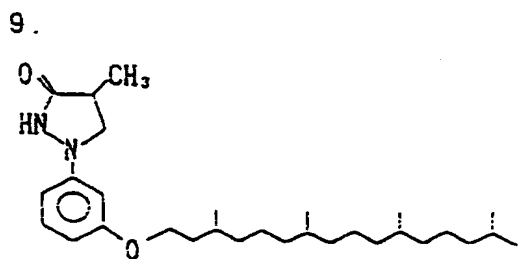
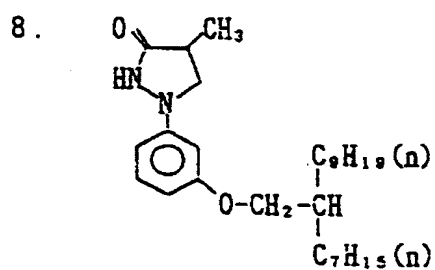
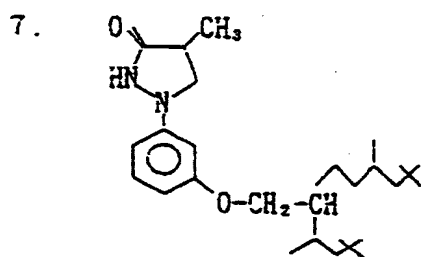
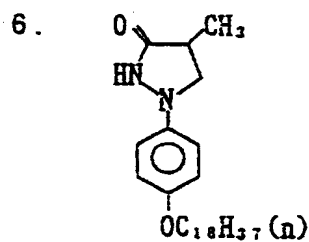
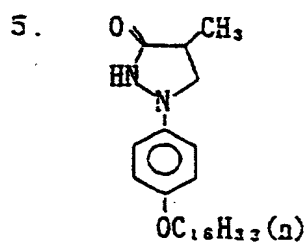
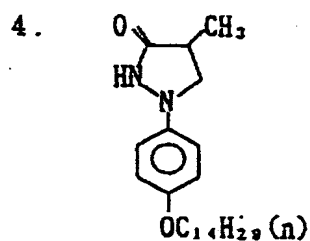
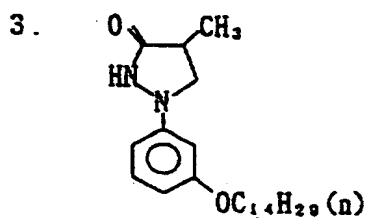
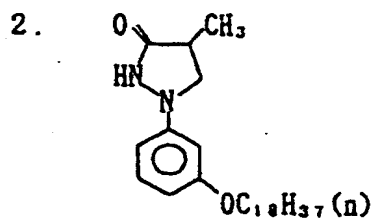
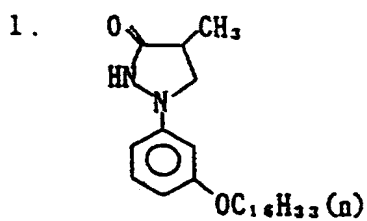
一般式 (B) で表される化合物は非感光性親水性コロイド層中に高沸点有機溶媒、混色防止剤、紫外線吸収剤、あるいはポリマー分散剤等の有機化合物と一緒に界面活性剤等の分散助剤とともに分散して使用することができる。その使用量は塗設されるシアンカプラーに対して 0.1 モル%～200 モル%の範囲で、好ましくは 1～100 モル%、より好ましくは 5～50 モル%の範囲である。

一般式 (B) で表される化合物は非感光性親水性コロイド層の他に、シアン発色層にも同時に使用することが好ましい。この場合、シアン発色層での使用量はシアンカプラーに対して 1～100 モル%の範囲で、好ましくは 5～50 モル%の範囲である。上記以外の層にも一般式 (B) で表される化合物を併用することも好ましく行えるが、この場合のトータルの使用量はシアンカプラーに対して 1～200 モル%の範囲で、より好ましくは 5～100 モル%、さらに好ましくは 10～50 モル%の範囲である。

以下に、一般式 (B) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

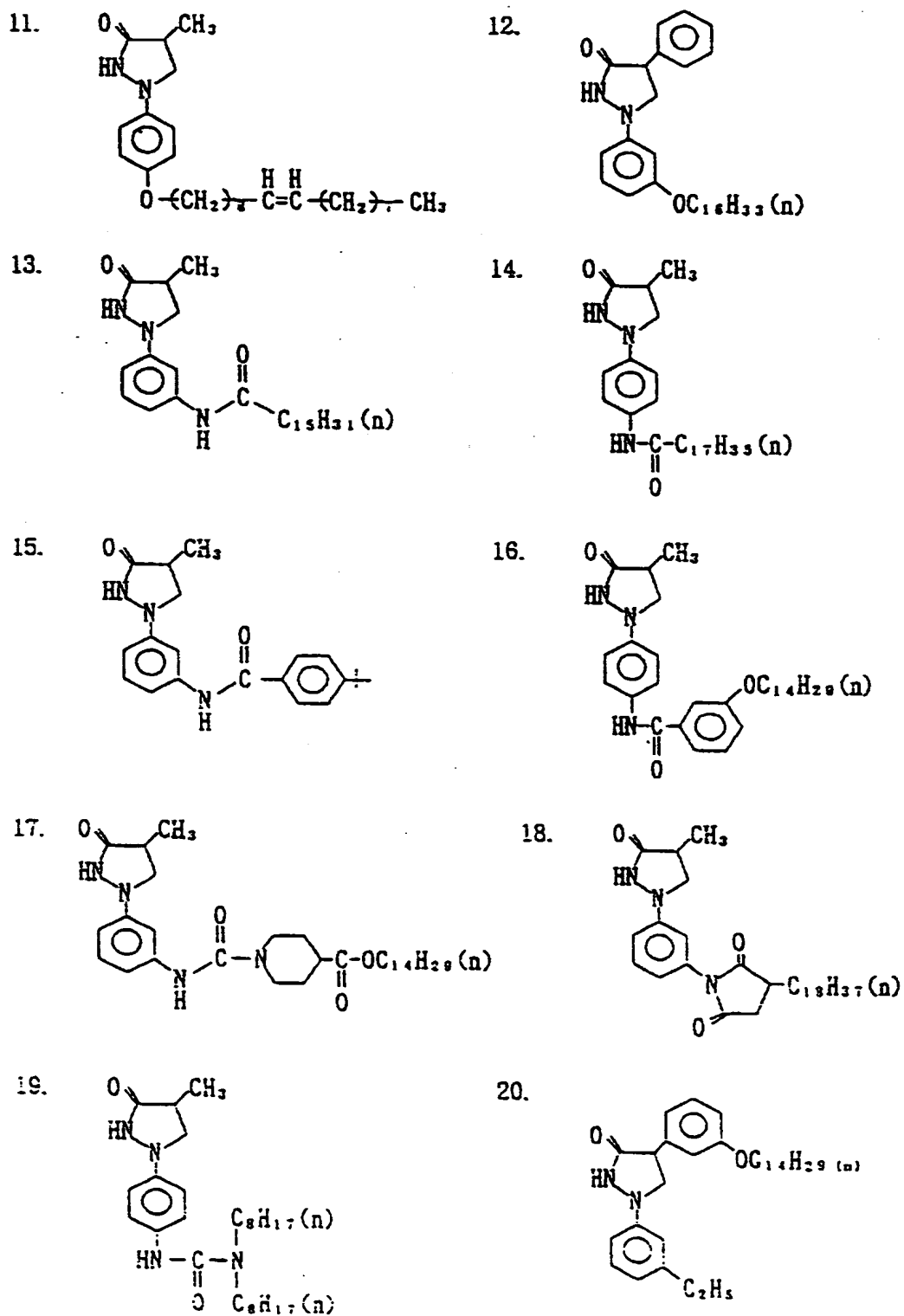
【0192】

【化 59】



【0193】

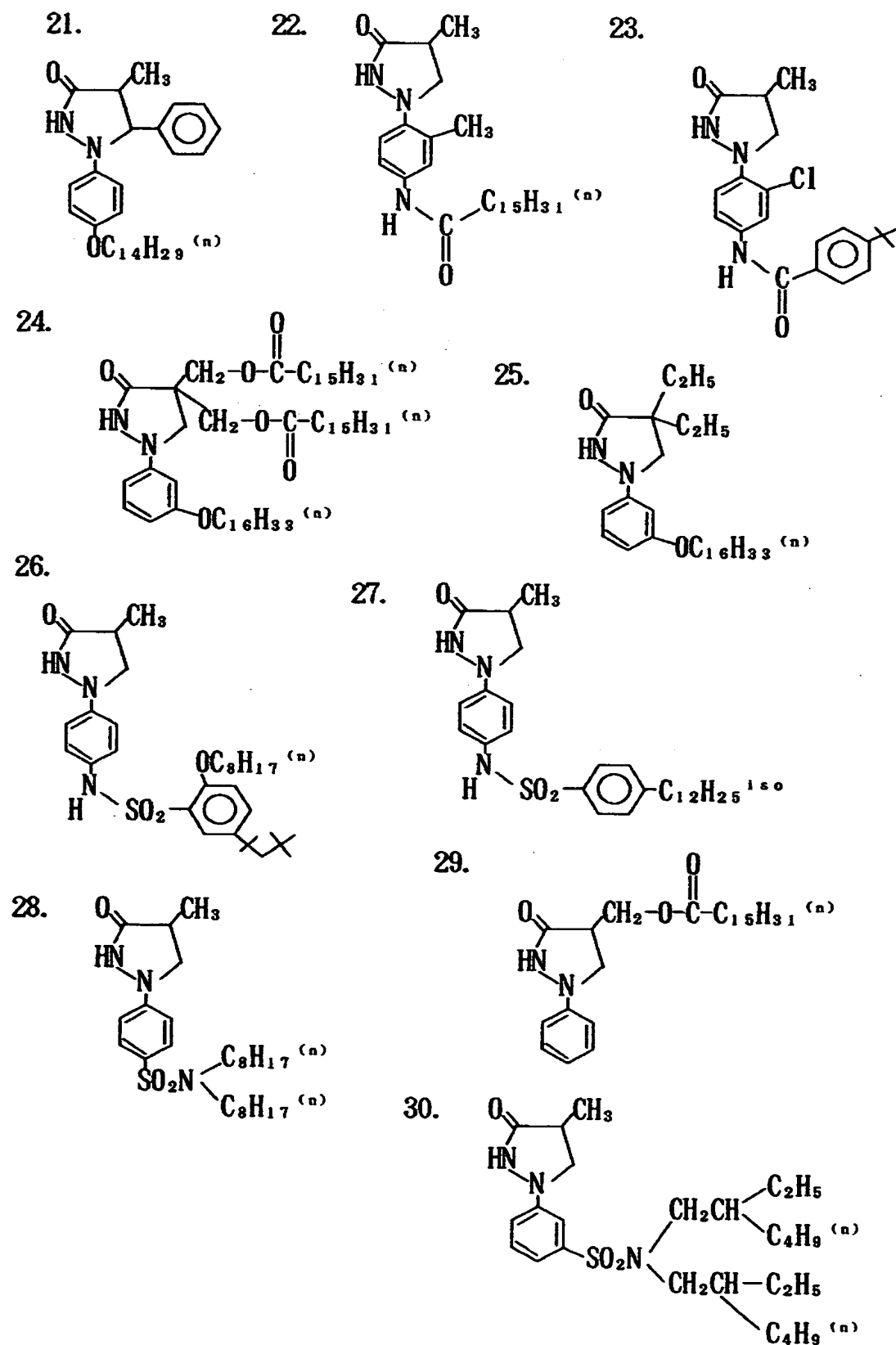
【化 60】



【0194】

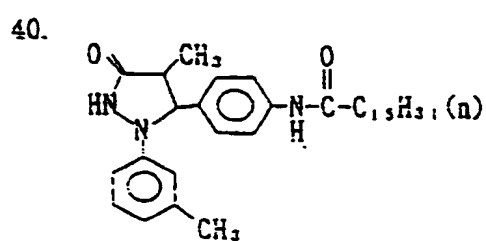
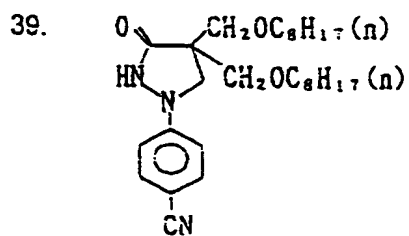
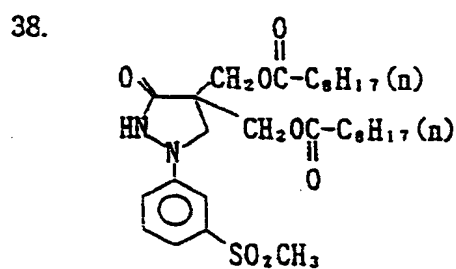
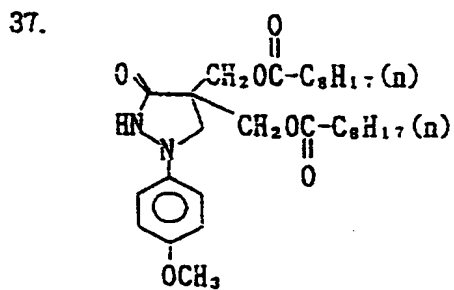
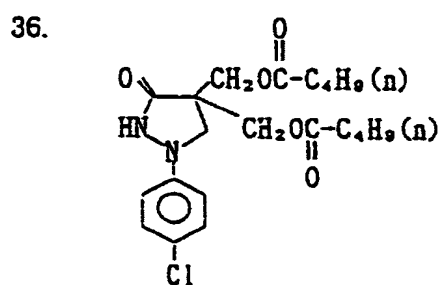
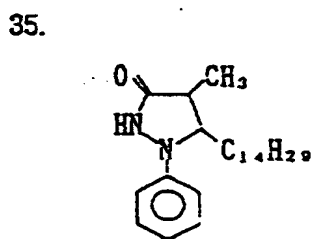
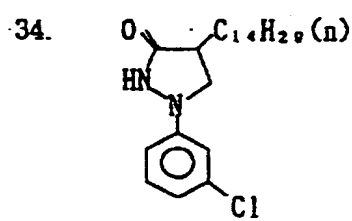
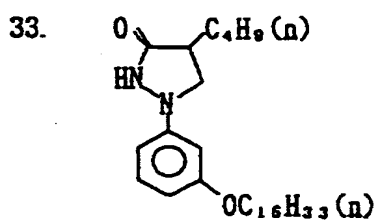
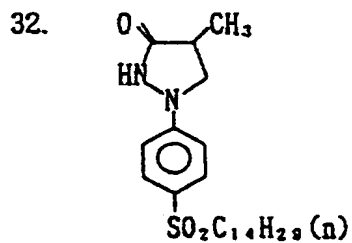
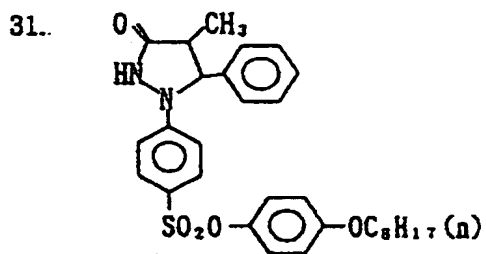
特平 1 0 — 3 6 3 0 0 3

【化 6 1】



【0195】

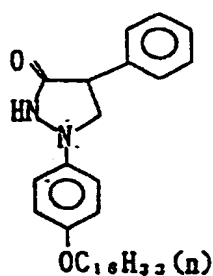
【化62】



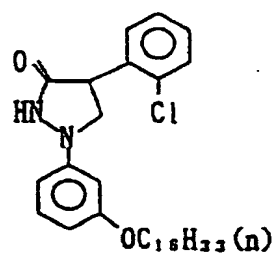
【0196】

【化 6 3】

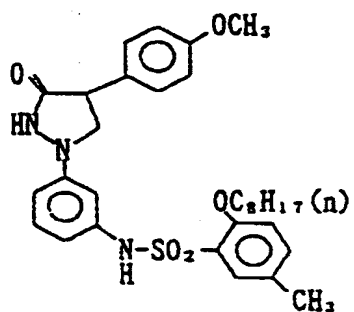
41.



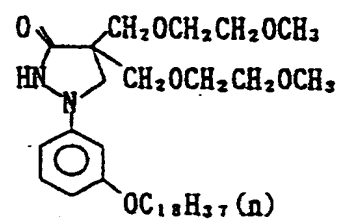
42.



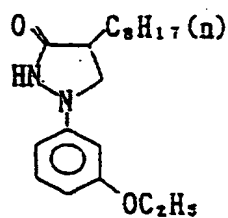
43.



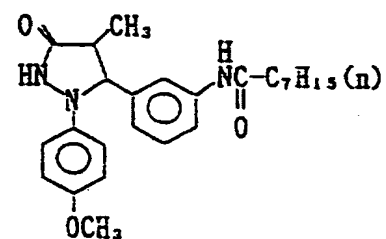
44.



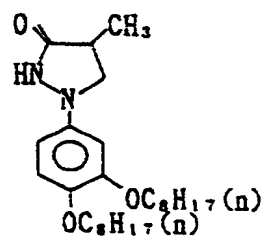
45.



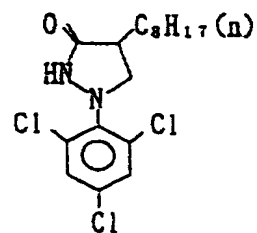
46.



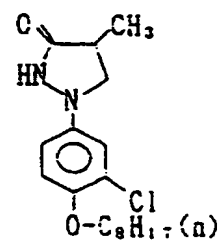
47.



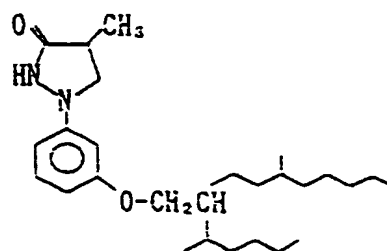
48.



49.

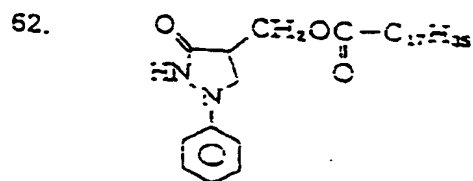
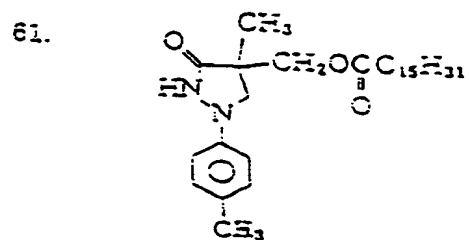
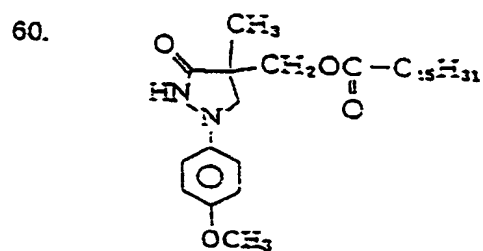
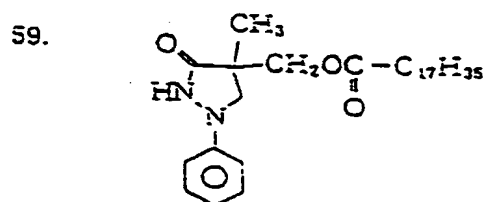
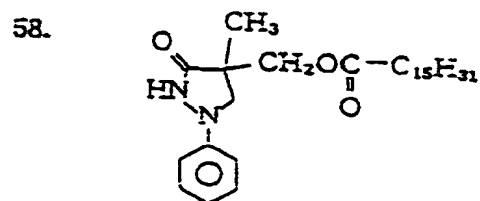
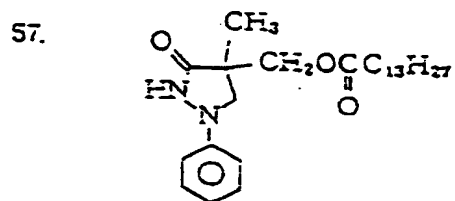
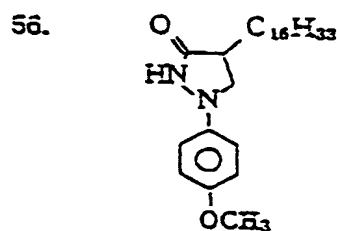
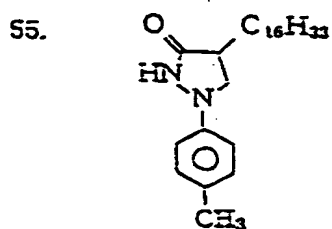
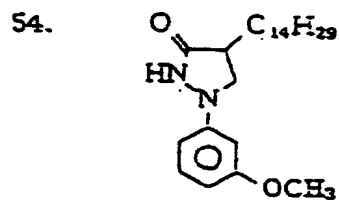
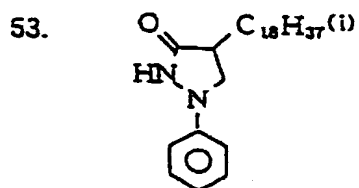
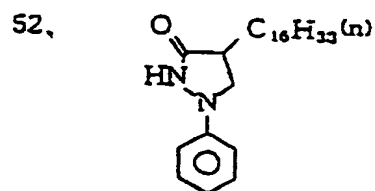
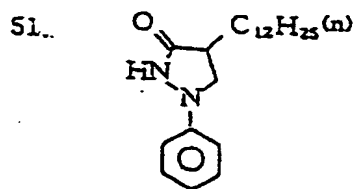


50.



【0197】

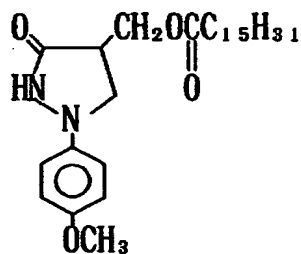
【化 6 4】



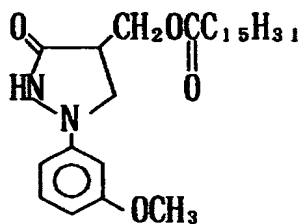
【0198】

【化65】

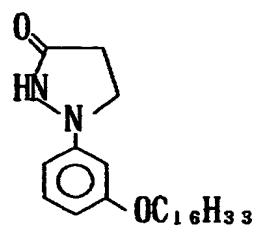
63.



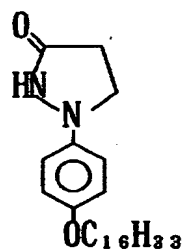
64.



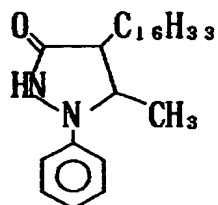
65.



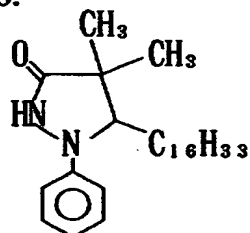
66.



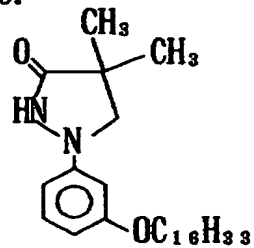
67.



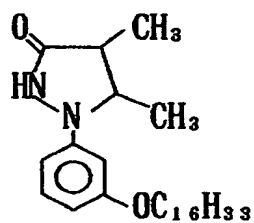
68.



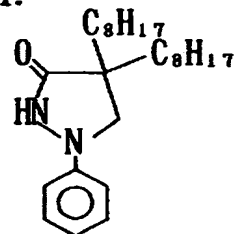
69.



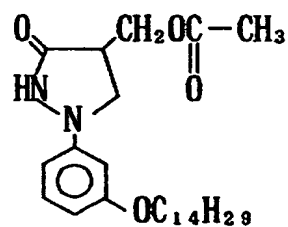
70.



71.



72.



【0199】

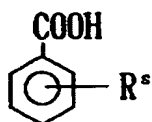
本発明のシアンカプラーに対しては、上記の化合物の他に、色相調節、発色促

進の点で下記一般式 (C)、(D)、(E) および (F) で表される化合物のいずれかを使用することができる。これらの化合物は目的に応じて数種類を組合わせて使用することができる。

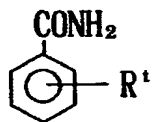
【0200】

【化66】

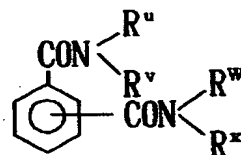
一般式(C)



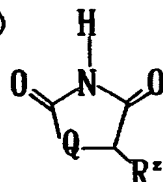
一般式(D)



一般式(E)



一般式(F)



【0201】

一般式 (C) で置換基 R^s はアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基またはスルホニル基を表す。これらの置換基はさらに、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、エステル基等の置換基を有していてもよい。置換基 R^s としては好ましくはアルコキシ基またはアルコキシカルボニル基で、アルコキシ基が最も好ましい。置換基 R^s の置換位置は COOH 基に対してオルト、メタ、パラ—いずれでもよいが、色相調整能の点でオルト位であることが好ましい。ベンゼン環上にはさらにハロゲン原子、アルキル基等の置換基を有していてもよい。

【0202】

一般式 (D) で置換基 R^t はアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基またはスルホニル基を表す。これらの置換基はさらに、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、

エステル基等の置換基を有していてもよい。置換基 R^t としては好ましくはアルコキシ基またはアルコシカルボニル基で、アルコキシ基が最も好ましい。置換基 R^t の置換位置は $CONH_2$ 基に対してオルト、メタ、パラ—いずれでもよいが、色相調整能の点でオルト位であることが好ましい。ベンゼン環上にはさらにハロゲン原子、アルキル基等の置換基を有していてもよい。

【0203】

一般式 (E) で置換基 R^u 、 R^v 、 R^w および R^x は互いに同じでも異なっても良くそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルコシカルボニル基またはアシル基を表す。これらの置換基はさらに、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、エステル基等の置換基を有していてもよい。置換基 R^u 、 R^v 、 R^w および R^x としては好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基で、分岐のアルキル基またはシクロアルキル基がより好ましくシクロアルキル基が最も好ましい。二つのカルバモイル基の置換位置はオルト、メタ、パラ—いずれでもよいが、色相調整能の点でメタ位であることが特に好ましい。ベンゼン環上にはさらにハロゲン原子、アルキル基等の置換基を有していてもよい。

【0204】

一般式 (F) で置換基 Q は $>N-R^y$ 基または $>C(R^{y1})R^{y2}$ 基を表す。置換基 R^y 、 R^{y1} および R^{y2} はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルコシカルボニル基またはアシル基を表す。また、置換基 R^z は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアシルオキシ基を表す。これらの置換基はさらに、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、エステル基等の置換基を有していてもよい。置換基 R^y としては好ましくはアルキル基またはアリール基で、直鎖または分岐のアルキル基またはアリール基で置換されたアルキル基がより好ましい。置換基 R^z は好ましくはアルキル基またはアルコキシ基で、より好ましくはアルコキシ基である。
 R^{y1} および R^{y2} は、好ましくは水素原子またはアルキル基である。

【0205】

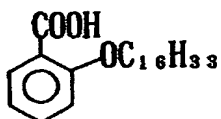
以下に、一般式 (C)、(D)、(E) および (F) で表される化合物の具体

例を挙げるが、本発明のカプラーで好ましく用いられる化合物は以下に限定されるものではない。

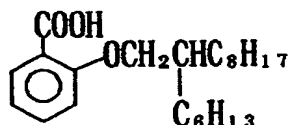
【0206】

【化67】

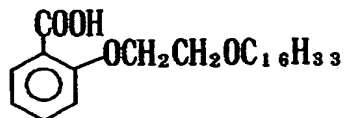
VI-1



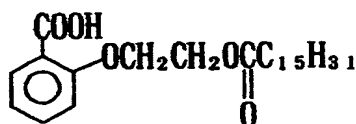
VI-2



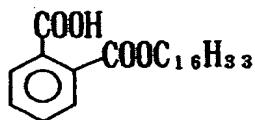
VI-3



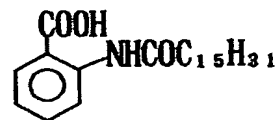
VI-4



VI-5



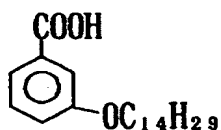
VI-6



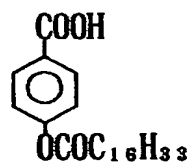
VI-7



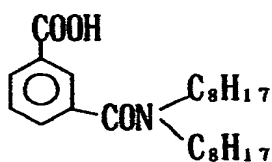
VI-8



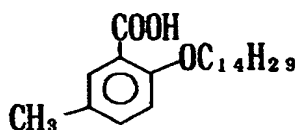
VI-9



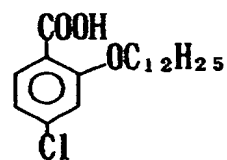
VI-10



VI-11



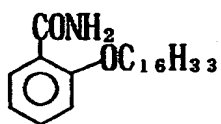
VI-12



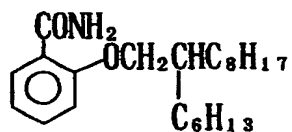
【0207】

【化 68】

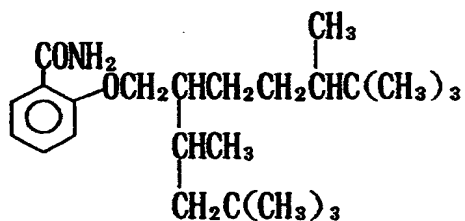
VII-1



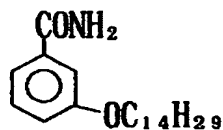
VII-2



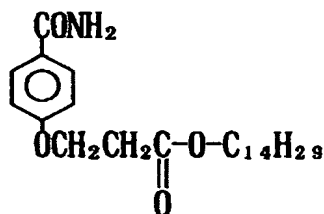
VII-3



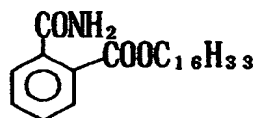
VII-4



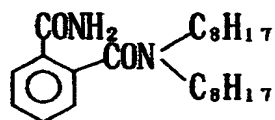
VI-5



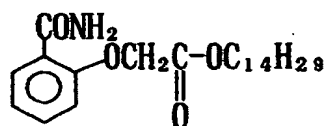
VII-6



VII-7



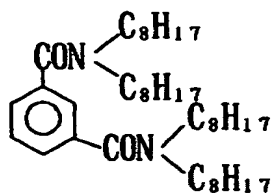
VII-8



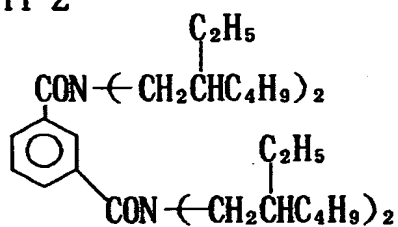
【0208】

【化 69】

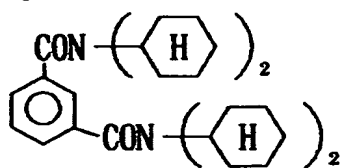
VIII-1



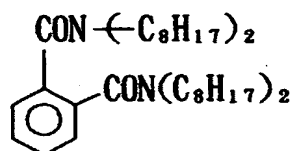
VIII-2



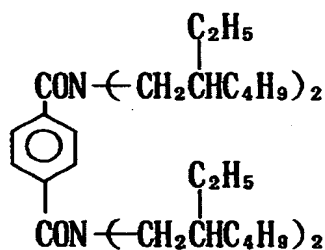
VIII-3



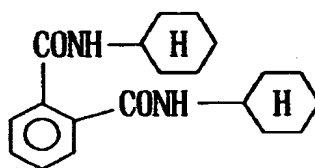
VIII-4



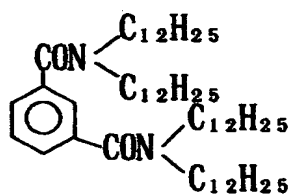
VIII-5



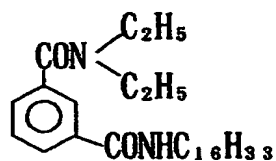
VIII-6



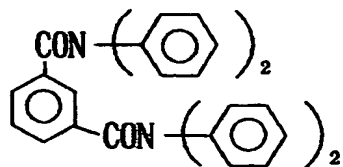
VIII-7



VIII-8



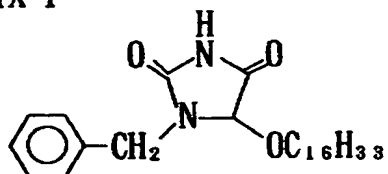
VIII-9



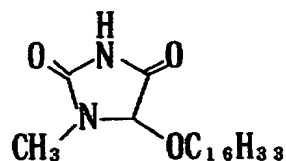
【0209】

【化 70】

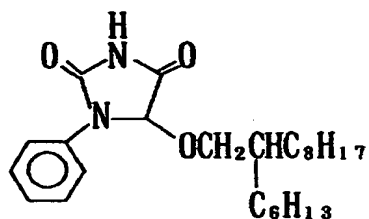
IX-1



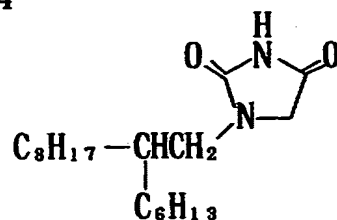
IX-2



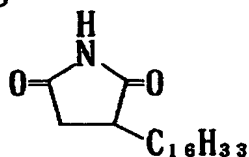
IX-3



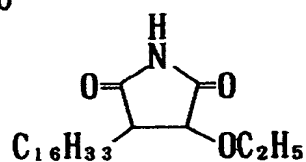
IX-4



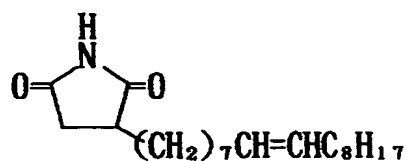
IX-5



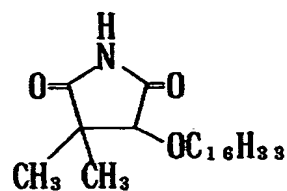
IX-6



IX-7



IX-8



IX-9



【0210】

前記のシアンカプラー等をハロゲン化銀感光材料に導入するには、後述する高沸点有機溶媒を用いる水中油滴分散方法やラテックス分散方法など公知の分散方法を用いることが出来る。

水中油滴分散方法においてはシアンカプラーやその他の写真有用化合物を高沸点有機溶媒中に溶解させ、親水性コロイド中、好ましくはゼラチン水溶液中に、界面活性剤等の分散剤と共に超音波、コロイドミル、ホモジナイザー、マントンゴーリン、高速ディゾルバー等の公知の装置により微粒子状に乳化分散することができる。

また、カプラーを溶解する際に更に補助溶媒を用いることが出来る。ここで言う補助溶媒とは、乳化分散時に有効な有機溶媒で、塗布時の乾燥工程後には実質上感光材料から除去されるものをいい、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチルのごとき低級アルコールのアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、メチルカルビトールプロピオネートやシクロヘキサノン等が挙げられる。

【0211】

更には必要に応じ、水と完全に混和する有機溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、テトラヒドロフランやジメチルホルムアミド等を一部併用する事が出来る。またこれらの有機溶媒は2種以上を組み合わせることも出来る。

また、乳化分散物状態での保存時の経時安定性改良、乳剤と混合した塗布用最終組成物での写真性能変化抑制・経時安定性改良等の観点から必要に応じて乳化分散物から、減圧蒸留、ヌードル水洗あるいは限外ろ過などの方法により補助溶媒の全て又は一部を除去することができる。

この様にして得られる親油性微粒子分散物の平均粒子サイズは、 $0.04 \sim 0.50 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $0.05 \sim 0.30 \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.08 \sim 0.20 \mu\text{m}$ である。平均粒子サイズは、コールターサブミクロン粒子アナライザー model N4 (コールターエレクトロニクス社)等を用いて測定できる。

【0212】

高沸点有機溶媒を用いる水中油滴分散方法において、全使用シアンカプラー重量に対する高沸点有機溶媒の重量比は任意にとり得るが、好ましくは0.1以上

10.0以下であり、更に好ましくは0.3以上7.0以下、最も好ましくは0.5以上5.0以下である。また、高沸点有機溶媒を全く使用しないで用いることも可能である。

【0213】

本発明のシアンカプラーに対しては、従来より使われてきた2-アシルアミノ-5-アルキルフェノール型シアンカプラー、2,5-ジアシルアミノフェノール型シアンカプラーおよび2-カルバモイル-1-ナフトール型シアンカプラーを併用することができる。なかでも2-アシルアミノ-5-アルキルフェノール型シアンカプラーとの併用は特に好ましい。この場合、併用するシアンカプラーは本発明のカプラーに対して1~90モル%の範囲で、好ましくは5~80モル%の範囲である。

【0214】

本発明のシアンカプラーの画像堅牢性向上のため、有機溶媒可溶水不溶のポリマーを油滴中に共分散する方法も好ましく使われる。この場合ポリマーはスチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリレート、メタクリレート系のポリマーもしくはそれらのコポリマーが好ましく、数平均分子量は2万から20万の範囲が好ましい。

また、乳化物の安定性を向上させるため、分子量500~5000程度のオリゴマー分子も好ましく用いられ、スチレンオリゴマー、 α -メチルスチレンオリゴマーなどが好ましい。特に、スチレンと α -メチルスチレンのオリゴマーは溶解性の点で特に好ましい。

また、発色を促進するために塗布液中に両親媒性のポリマーを添加することも好ましく用いられる。この場合、アクリル酸、メタクリル酸とこれらのエステル類とのコポリマーがより好ましい。特にメタクリル酸とブチルアクリレートのコポリマーは効果が大きく特に好ましい化合物である。

【0215】

次に本発明のハロゲン化銀写真感光材料の写真層等について記載する。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カラーネガフィルム、反転フィルム、映画用カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、映画用ポジフィルムなど一般

用、映画用カラー感光材料に適用することができる。

【0216】

本発明のカラー感光材料は、典型的な例として、透明支持体上に、実質的に感色性の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。

【0217】

撮影用感材において用いられる好ましいハロゲン化銀は約0.5モル%から約30モル%のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。また、映画用カラーポジフィルムに用いられる好ましいハロゲン化銀は塩臭化銀や塩化銀であり、特に塩化銀含有率が90モル%以上で残りが臭化銀（沃化銀）であるものが好ましく、特に98モル%以上である場合が好ましい。

【0218】

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約 $0.2\mu\text{m}$ 以下の微粒子でも投影面積直径が約 $10\mu\text{m}$ に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0219】

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと略す）No.17643（1978年12月）、22～23頁、“I. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)”、および同No.18716（1979年11月）、648頁、同No.307105（1989年11月）、863～865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊（P. Glafkides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966）、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V.L. Zelikman, et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964

)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0220】

米国特許第3,574,628、同第3,655,394および英国特許第1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。

また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gutof, Photographic Science and Engineering)、第14巻248～257頁(1970年);米国特許第4,434,226、同第4,414,310、同第4,433,048、同第4,439,520および英国特許第2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。

【0221】

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0222】

上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号公報に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542号公報に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【0223】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用する添加剤はR D No.17643、同No.18716および同No.307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以

上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0224】

米国特許第4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498、特開昭59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、米国特許第4,626,498、特開昭59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては $0.01 \sim 0.75 \mu\text{m}$ 、特に $0.05 \sim 0.6 \mu\text{m}$ が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0225】

本発明の感光材料の塗布銀量は、 6.0 g/m^2 以下が好ましく、 4.5 g/m^2 以下が最も好ましい。

【0226】

支持体上に設けられた感光性ハロゲン化銀乳剤層や非感光性親水性コロイド層（中間層や保護層など）からなる写真構成層中のいずれかの層、好ましくはハロゲン化銀乳剤層に、1-アリール-5-メルカプトテトラゾール化合物をハロゲン化銀1モル当たり $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ モル添加することが好ましく、更には $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ モル添加することが好ましい。この範囲で添加することによって、連続処理後の処理済みカラー写真表面への汚れをいっそう少なくすることができる。

【0227】

このような 1-アリール-5-メルカプトテトラゾール化合物としては、1 位のアリール基が無置換または置換フェニル基であるものが好ましく、この置換基の好ましい具体例としてはアシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、 $-NHCOOC_5H_{11}(n)$ など）、ウレイド基（例えば、メチルウレイドなど）、アルコキシ基（例えばメトキシなど）、カルボン酸基、アミノ基、スルファモイル基などであって、これらの基はフェニル基に複数個（2～3 個など）結合していてもよい。また、これの置換基の位置はメタまたはパラ位が好ましい。

【0228】

これらの具体例としては、1-（m-メチルウレイドフェニル）-5-メルカプトテトラゾールや 1-（m-アセチルアミノフェニル）-5-メルカプトテトラゾールが挙げられる。

【0229】

本発明に使用できる写真用添加剤は以下のリサーチディスクロジャー誌（RD）に記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄 ～649頁右欄	866～868頁
4. 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5. 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄 ～650頁左欄	873頁
6. バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁
7. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	650頁右欄	875～876頁
9. スタチック防止剤	27頁	650頁右欄	876～877頁
10. マット剤			878～879頁

【0230】

本発明の感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー：EP 502,424A の式(I),(II)で表わされるカプラー；EP 513,496Aの式(1),(2)で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）；特開平5-307248号公報の請求項1の一般式(I)で表わされるカプラー；US 5,066,576のカラム1の45～55行の一般式(I)で表わされるカプラー；特開平4-274425号公報の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー；EP 498,381A1の40頁のクレーム1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）；EP 447,969A1の4頁の式(Y)で表わされるカプラー（特にY-1(17頁),Y-54(41頁)）；US 4,476,219のカラム7の36～58行の式(II)～(IV)で表わされるカプラー（特にII-17, 19(カラム17), II-24(カラム19)）。

【0231】

マゼンタカプラー；特開平3-39737(L-57(11頁右下), L-68(12頁右下), L-77(13頁右下))；EP 456,257のA-4 -63(134頁), A-4 -73, -75(139頁)；EP 486,965のM-4, -6(26頁), M-7(27頁)；特開平6-43611の段落0024のM-45, 特開平5-204106の段落0036のM-1；特開平4-362631の段落0237のM-22。

シアンカプラー：特開平4-204843のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15(14～16頁)；特開平4-43345のC-7, 10(35頁), 34, 35(37頁), (I-1), (I-17)(42～43頁)；特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

ポリマーカプラー：特開平2-44345のP-1, P-5(11頁)。また、前記に示した一般式(A)で表されるカプラーは好ましく用いられる。

サウンドトラック形成用赤外カプラー：特開平63-143546号および該特許に引用されている特許に記載のカプラー。

【0232】

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE 3,234,533に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456,257A1の5頁に記載の式(CI), (CII), (CIII), (CIV)で表わされるイエローカラーシアンカプラー（特に84頁のYC-86）、該EPに記載のイエローカラーマゼンタカプラーExM-7(

202頁、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、US 4,833,069に記載のマゼンタカロードシア
ンカプラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4,837,136の(2)(カラム8)
、W092/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー(特
に36~45頁の例示化合物)が好ましい。

【0233】

現像主薬酸化体と反応して写真的に有用な化合物残基を放出する化合物(カプ
ラーを含む)としては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物: EP 3
78,236A1の11頁に記載の式(I),(II),(III),(IV)で表わされる化合物(特にT-101
(30頁),T-104(31頁),T-113(36頁),T-131(45頁),T-144(51頁),T-158(58頁))
、EP 436,938A2の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物(特にD-49(51頁))、
特開平5-307248の式(1)で表わされる化合物(特に没落0027の(23))、EP 440,195
A2の5~6頁に記載の式(I),(II),(III)で表わされる化合物(特に29頁のI-(1))
;漂白促進剤放出化合物: EP 310,125A2の5頁の式(I),(I')で表わされる化合
物(特に61頁の(60),(61))及び特開平6-59411の請求項1の式(I)で表わされる化
合物(特に段落0022の(7));リガンド放出化合物: US 4,555,478のクレーム1に
記載のLIG-Xで表わされる化合物(特にカラム12の21~41行目の化合物);ロイコ
色素放出化合物: US 4,749,641のカラム3~8の化合物1~6;蛍光色素放出化
合物: US 4,774,181のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物(特にカラム7
~10の化合物1~11);現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物: US 4,656,123のカ
ラム3の式(1),(2),(3)で表わされる化合物(特にカラム25の(I-22))及びEP 4
50,637A2の75頁36~38行目のExZK-2;離脱して初めて色素となる基を放出する化
合物: US 4,857,447のクレーム1の式(I)で表わされる化合物(特にカラム25~
36のY-1~Y-19)。

【0234】

カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒: 特開昭62-215272のP-3, 5, 16, 19, 25, 30, 42,
49, 54, 55, 66, 81, 85, 86, 93(140~144頁);油溶性有機化合物の含浸用ラテ
ックス: US 4,199,363に記載のラテックス;現像主薬酸化体スカベンジャー: US
4,978,606のカラム2の54~62行の式(I)で表わされる化合物(特にI-(1),(2),

(6), (12) (カラム 4 ~ 5)、US 4,923,787 のカラム 2 の 5 ~ 10 行の式 (特に化合物 1 (カラム 3)); ステイン防止剤: EP 298321A の 4 頁 30 ~ 33 行の式 (I) ~ (III), 特に I-47, 72, III-1, 27 (24 ~ 48 頁); 褪色防止剤: EP 298321A の A-6, 7, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 37, 40, 42, 48, 63, 90, 92, 94, 164 (69 ~ 118 頁), US 5,122,444 のカラム 25 ~ 38 の II-1 ~ III-23, 特に III-10, EP 471347A の 8 ~ 12 頁の I-1 ~ III-4, 特に II-2, US 5,139,931 のカラム 32 ~ 40 の A-1 ~ 48, 特に A-39, 42; 発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材: EP 411324A の 5 ~ 24 頁の I-1 ~ II-15, 特に I-46; ホルマリンスカベンジャー: EP 477932A の 24 ~ 29 頁の SCV-1 ~ 28, 特に SCV-8;

【 0 2 3 5 】

硬膜剤: 特開平 1-214845 の 17 頁の H-1, 4, 6, 8, 14, US 4,618,573 のカラム 13 ~ 23 の式 (VII) ~ (XII) で表わされる化合物 (H-1 ~ 54), 特開平 2-214852 の 8 頁右下の式 (6) で表わされる化合物 (H-1 ~ 76), 特に H-14, US 3,325,287 のクレーム 1 に記載の化合物; 現像抑制剤プレカーサー: 特開昭 62-168139 の P-24, 37, 39 (6 ~ 7 頁); US 5,019,492 のクレーム 1 に記載の化合物, 特にカラム 7 の 28 ~ 29; 防腐剤、防黴剤: US 4,923,790 のカラム 3 ~ 15 の I-1 ~ III-43, 特に II-1, 9, 10, 18, III-25; 安定剤、かぶり防止剤: US 4,923,793 のカラム 6 ~ 16 の I-1 ~ (14), 特に I-1, 60, (2), (13), US 4,952,483 のカラム 25 ~ 32 の化合物 1 ~ 65, 特に 36; 化学増感剤: トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平 5-40324 の化合物 50; 染料: 特開平 3-156450 の 15 ~ 18 頁の a-1 ~ b-20, 特に a-1, 12, 18, 27, 35, 36, b-5, 27 ~ 29 頁の V-1 ~ 23, 特に V-1, EP 445627A の 33 ~ 55 頁の F-I-1 ~ F-II-43, 特に F-I-11, F-II-8, EP 457153A の 17 ~ 28 頁の III-1 ~ 36, 特に III-1, 3, W088/04794 の 8 ~ 26 の Dye-1 ~ 124 の微結晶分散体, EP 319999A の 6 ~ 11 頁の化合物 1 ~ 22, 特に化合物 1, EP 519306A の式 (1) ないし (3) で表わされる化合物 D-1 ~ 87 (3 ~ 28 頁), US 4,268,622 の式 (I) で表わされる化合物 1 ~ 22 (カラム 3 ~ 10), US 4,923,788 の式 (I) で表わされる化合物 (1) ~ (31) (カラム 2 ~ 9); UV 吸収剤: 特開昭 46-3335 の式 (1) で表わされる化合物 (18b) ~ (18r), 101 ~ 427 (6 ~ 9 頁), EP 520938A の式 (I) で表わされる化合物 (3) ~ (66) (10 ~ 44 頁) 及び式 (III) で表わされる化合物 HBT-1 ~ HBT-10 (14 頁), EP 521823A の式 (1) で表わされる化合物 (1) ~ (

31) (カラム 2～9)。

【0236】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は 30 秒以下が好ましく、20 秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で 30°C 、3 分 15 秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の 90% を飽和膜厚としたとき、その膜厚が $1/2$ に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 25°C 相対湿度 55% 調湿下 (2 日) で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン (A. Green) らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photogr. Sci. Eng), 19 巻、2, 124～129 頁に記載の型のスエロメーター (膨潤計) を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は 150～400% が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：(最大膨潤膜厚－膜厚)／膜厚 により計算できる。

【0237】

ここで膨潤率とは、本発明のハロゲン化銀写真感光材料を 35°C の蒸留水に浸し膨潤させたときの平衡膨潤量を表す尺度であり、

$$\text{膨潤率 (単位: \%)} = \text{膨潤時の全膜厚} / \text{乾燥時の全膜厚} \times 100$$

と定義される。

膨潤率は 170% 以上 280% 以下が好ましく、190% 以上 250% 以下がより好ましい。

【0238】

膨潤率はゼラチン硬化剤の添加量を調節することにより上記範囲とすることができる。

【0239】

以下、支持体について説明する。プラスチックフィルム支持体としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネ

ート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンのフィルムを挙げることができる。

【0240】

中でも、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましく、特に2軸延伸、熱固定されたポリエチレンテレフタレートフィルムが、安定性、強靱さなどの点からも特に好ましい。

【0241】

支持体の厚さに特に制限はないが、15～500 μ mの範囲が一般的で、特に40～200 μ mの範囲のものが取扱易さ、汎用性などの点から有利なため好ましく、100～150 μ mが最も好ましい。透過型支持体とは、好ましくは可視光が90%以上透過するものを意味し、光の透過を実質的に妨げない量であれば染料化ケイ素、アルミナゾル、クロム塩、ジルコニウム塩などを含有していても良い。

【0242】

上記プラスチックフィルム支持体の表面に、感光層を強固に接着させるために、一般に下記の表面処理が行なわれる。帯電防止層（バック層）が形成される側の表面も、一般に同様な表面処理が行なわれる。

（1）薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸素処理、などの表面活性処理したのち直接に写真乳剤（感光層形成用塗布液）を塗布して接着力を得る方法と、

（2）一旦これらの表面処理した後、下塗層を設けこの上に写真乳剤層を塗布する方法との二法がある。

【0243】

これらのうち（2）の方法がより有効であり広く行われている。これらの表面処理はいずれも、本来は疎水性であった支持体表面に、多少とも極性基を形成させること、表面の接着に対してマイナスの要因になる薄層を除去すること、表面の架橋密度を増加させ接着力を増加させるものと思われ、その結果として下塗層用溶液中に含有される成分の極性基との親和力が増加することや、接着表面の堅

牢度が増加すること等により、下塗層と支持体表面との接着性が向上すると考えられる。

【0244】

上記プラスチックフィルム支持体上の感光層が設けられない側の表面には、本発明の導電性金属酸化物粒子を含有する非感光性層（本発明の帯電防止層）が設けられる。

本発明の非感光性層のバインダーとしては、アクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂が好ましく使用される。本発明の非感光性層は硬膜されているのが好ましく、硬膜剤としては、アジリジン系、トリアジン系、ビニルスルホン系、アルデヒド系、シアノアクリレート系、ペプチド系、エポキシ系、メラミン系などが用いられるが、導電性金属酸化物粒子を強固に固定する観点からは、メラミン系化合物が特に好ましい。

【0245】

導電性金属酸化物粒子の材料としては、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 および V_2O_5 及びこれらの複合酸化物、そしてこれらの金属酸化物に更に異種原子を含む金属酸化物を挙げることができる。

【0246】

金属酸化物としては、 SnO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、および V_2O_5 が好ましく、さらに SnO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 、 TiO_2 および V_2O_5 が好ましく、 SnO_2 および V_2O_5 が特に好ましい。異種原子を少量含む例としては、 ZnO に対して Al あるいは In 、 TiO_2 に対して Nb あるいは Ta 、 In_2O_3 に対して Sn 、及び SnO_2 に対して Sb 、 Nb あるいはハロゲン元素などの異種元素を 0.01～30モル%（好ましくは 0.1～10モル%）ドーピングしたものを挙げることができる。異種元素の添加量が、0.01モル%未満の場合は酸化物または複合酸化物に十分な導電性を付与することができず、30モル%を超えると粒子の黒化度が増し、帯電防止層が黒ずむため感材用としては適さない。従って、導電性金属酸化物粒子の材料としては、金属酸化物または複合金属酸化物に対し異種元素を少量含むものが好まし

い。また結晶構造中に酸素欠陥を含むものも好ましい。

【0247】

導電性金属酸化物粒子は、非感光性層全体に対し、体積比率が50%以下である必要があるが、好ましくは3~30%である。塗設量としては1~300mg/m²が好ましく、2~200mg/m²がより好ましく、100~250mg/m²が最も好ましい。

体積比率が50%を越えると処理済カラー写真の表面に汚れが付着しやすく、また3%を下回ると帯電防止能が十分に機能しない。

【0248】

導電性金属酸化物粒子の粒子径は、光散乱をできるだけ小さくするために小さい程好ましいが、粒子と結合剤の屈折率の比をパラメーターとして決定されるべきものであり、ミー(Mie)の理論を用いて求めることができる。一般に、平均粒子径が0.001~0.5μmの範囲であり、0.003~0.2μmの範囲が好ましい。ここでいう、平均粒子径とは、導電性金属酸化物粒子の一次粒子径だけでなく高次構造の粒子径も含んだ値である。

【0249】

上記金属酸化物の微粒子を帯電防止層形成用塗布液へ添加する際は、そのまま添加して分散しても良いが、水等の溶媒(必要に応じて分散剤、バインダーを含む)に分散させた分散液の形で添加することが好ましい。

【0250】

非感光性層は、導電性金属酸化物粒子を分散、支持する結合剤として前記バインダーと硬膜剤との硬化物を含んでいるのが好ましい。本発明では、良好な作業環境の維持、及び大気汚染防止の観点から、バインダーも硬膜剤も、水溶性のものを使用するか、あるいはエマルジョン等の水分散状態で使用することが好ましい。また、バインダーは、硬膜剤との架橋反応が可能なように、メチロール基、水酸基、カルボキシル基及びグリシジル基のいずれかの基を有するのが好ましい。水酸基及びカルボキシル基が好ましく、特にカルボキシル基が好ましい。バインダー中の水酸基又はカルボキシル基の含有量は、0.0001~1当量/kgが好ましく、特に0.001~1当量/kgが好ましい。

【0251】

以下に前記のバインダーとして好ましく用いられる樹脂について説明する。

アクリル樹脂としては、アクリル酸；アクリル酸アルキル等のアクリル酸エステル類；アクリルアミド；アクリロニトリル；メタクリル酸；メタクリル酸アルキル等のメタクリル酸エステル類；メタクリルアミド及びメタクリロニトリルのいずれかのモノマーの単独重合体又はこれらのモノマー2種以上の重合により得られる共重合体を挙げるができる。これらの中では、アクリル酸アルキル等のアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸アルキル等のメタクリル酸エステル類のいずれかのモノマーの単独重合体又はこれらのモノマー2種以上の重合により得られる共重合体が好ましい。例えば、炭素原子数1～6のアルキル基を有するアクリル酸エステル類及びメタクリル酸エステル類のいずれかのモノマーの単独重合体又はこれらのモノマー2種以上の重合により得られる共重合体を挙げることができる。

【0252】

上記アクリル樹脂は、上記組成を主成分とし、硬膜剤との架橋反応が可能なように、例えば、メチロール基、水酸基、カルボキシル基及びグリシジル基のいずれかの基を有するモノマーを一部使用して得られるポリマーであるのが好ましい。

【0253】

上記ビニル樹脂としては、ポリビニルアルコール、酸変性ポリビニルアルコール、ポリビニルホリマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルメチルエーテル、ポリオレフィン、エチレン／ブタジエン共重合体、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル／（メタ）アクリル酸エステル共重合体及びエチレン／酢酸ビニル系共重合体（好ましくはエチレン／酢酸ビニル／（メタ）アクリル酸エステル共重合体）を挙げるができる。これらの中で、ポリビニルアルコール、酸変性ポリビニルアルコール、ポリビニルホリマール、ポリオレフィン、エチレン／ブタジエン共重合体及びエチレン／酢酸ビニル系共重合体（好ましくはエチレン／酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体）が好ましい。

【0254】

上記ビニル樹脂は、硬膜剤との架橋反応が可能なように、ポリビニルアルコール、酸変性ポリビニルアルコール、ポリビニルホリマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルメチルエーテル及びポリ酢酸ビニルでは、例えば、ビニルアルコール単位をポリマー中に残すことにより水酸基を有するポリマーとし、他のポリマーについては、例えば、メチロール基、水酸基、カルボキシル基及びグリシジル基のいずれかの基を有するモノマーを一部使用することにより得られるポリマーとする。

【0255】

上記ポリウレタン樹脂としては、ポリヒドロキシ化合物（例、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン）、ポリヒドロキシ化合物と多塩基酸との反応により得られる脂肪族ポリエステル系ポリオール、ポリエーテルポリオール（例、ポリ（オキシプロピレンエーテル）ポリオール、ポリ（オキシエチレン-プロピレンエーテル）ポリオール）、ポリカーボネート系ポリオール、及びポリエチレンテレフタレートポリオールのいずれか一種、あるいはこれらの混合物とポリイソシアネートから誘導されるポリウレタンを挙げることができる。

【0256】

上記ポリウレタン樹脂では、例えば、ポリオールとポリイソシアネートとの反応後、未反応として残った水酸基を硬膜剤との架橋反応が可能な官能基として利用することができる。

【0257】

上記ポリエステル樹脂としては、一般にポリヒドロキシ化合物（例、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン）と多塩基酸との反応により得られるポリマーが使用される。

上記ポリエステル樹脂では、例えば、ポリオールと多塩基酸との反応終了後、未反応として残った水酸基、カルボキシル基を硬膜剤との架橋反応が可能な官能基として利用することができる。勿論、水酸基等の官能基を有する第三成分を添加しても良い。

【0258】

上記ポリマーの中で、アクリル樹脂及びポリウレタン樹脂が好ましく、特にアクリル樹脂が好ましい。

【0259】

硬膜剤として好ましく用いられるメラミン化合物としては、メラミン分子内に二個以上（好ましくは三個以上）のメチロール基および／またはアルコキシメチル基を含有する化合物およびそれらの縮重合体であるメラミン樹脂あるいはメラミン・ユリア樹脂などをあげることができる。

メラミンとホルマリンの初期縮合物の例としては、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミンなどがあり、その具体的な市販品としては、例えばスミテックス・レジン (Sumitex Resin) M-3、同MW、同MK及び同MC（住友化学（株）製）などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0260】

上記縮重合体の例としては、ヘキサメチロールメラミン樹脂、トリメチロールメラミン樹脂、トリメチロールトリメトキシメチルメラミン樹脂等をあげることができる。市販品としては、MA-1及びMA-204（住友ベークライト（株）製）、ベッカミン (BECKAMINE) MA-S、ベッカミンAPM及びベッカミンJ-101（大日本インキ化学工業（株）製）、ユーロイド344（三井東圧化学（株）製）、大鹿レジンM31及び大鹿レジンPWP-8（大鹿振興（株）製）等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

【0261】

メラミン化合物としては、分子量を1分子内の官能基数で割った値で示される官能基当量が50以上300以下であることが好ましい。ここで官能とはメチロール基および／またはアルコキシメチル基を示す。この値が300を超えると硬化密度が小さく高い強度が得られず、メラミン化合物の量を増やすと塗布性が低下する。硬化密度が小さいとスリ傷が発生しやすくなる。また硬化する程度が低いと導電性金属酸化物を保持する力も低下する。官能基当量が50未満では硬化

密度は高くなるが透明性が損なわれ、減量しても良化しない。

【0262】

水性メラミン化合物の添加量は、上記ポリマーに対して0.1～100重量%、好ましくは10～90重量%である。

【0263】

帯電防止層には必要に応じて、マット剤、界面活性剤、滑り剤などを併用して使用することができる。

マット剤としては、0.001 μ m～10 μ mの粒径をもつ酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなどの酸化物や、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等の重合体あるいは共重合体等があげられる。

【0264】

界面活性剤としては公知のアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性系界面活性剤、非イオン系界面活性剤等があげられる。

滑り剤としては、炭素数8～22の高級アルコールのリン酸エステルもしくはそのアミノ塩；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸およびそのエステル類；及びシリコン系化合物等を挙げることができる。

【0265】

帯電防止層の層厚は、0.01～1 μ mの範囲が好ましく、さらに0.01 μ m～0.2 μ mの範囲が好ましい。0.01 μ m未満では塗布剤を均一に塗布しにくいため製品に塗布むらが生じやすく、1 μ mを超える場合は、帯電防止性能や耐傷性が劣る場合がある。

帯電防止層の上には、表面層を設けるのが好ましい。表面層は、主として滑り性及び耐傷性を向上させるため、及び帯電防止層の導電性金属酸化物粒子の脱離防止の機能を補助するために設けられる。

【0266】

表面層の材料としては、①エチレン、プロピレン、1-ブテン及び4-メチル-1-ペンテン等の1-オレフィン系不飽和炭化水素の単独または共重合体からなるワックス、樹脂及びゴム状物（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン/プロピレン共重

合体、エチレン／1-ブテン共重合体及びプロピレン／1-ブテン共重合体)、
 ②上記1-オレフィンの二種以上と共役または非共役ジエンとのゴム状共重合体
 (例えば、エチレン／プロピレン／エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン
 ／プロピレン／1, 5-ヘキサジエン共重合体及びイソブテン／イソプレン共重
 合体)、③1-オレフィンと共役または非共役ジエンとの共重合体、(例えば、
 エチレン／ブタジエン共重合体及びエチレン／エチリデンノルボルネン共重合体
)、④1-オレフィン、特にエチレンと酢酸ビニルとの共重合体およびその完全
 もしくは部分ケン化物、⑤1-オレフィンの単独または共重合体に上記共役もし
 くは非共役ジエンまたは酢酸ビニル等をグラフトさせたグラフト重合体およびそ
 の完全もしくは部分ケン化物、などを挙げることができるが、これに限定される
 ものではない。上記化合物は、特公平5-41656号公報に記載されている。

【0267】

上記のポリオレフィンであって、カルボキシル基及び／又はカルボン酸塩基を
 有するものが好ましい。通常水溶液あるいは水分散液として使用する。

【0268】

上記表面層には、メチル基置換度2. 5以下の水溶性メチルセルロースを添加
 しても良く、その添加量は表面層を形成する全結合剤に対して0. 1重量%~4
 0重量%が好ましい。上記水溶性メチルセルロースについては、特開平1-21
 0947号公報に記載されている。

【0269】

上記表面層は、本発明の帯電防止層上に一般によく知られた塗布方法、例えば
 ディップコート法、エア-ナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコ
 ート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法などにより上記バイン
 ダー等を含む塗布液(水分散液又は水溶液)を塗布することにより形成すること
 ができる。

【0270】

上記表面層の層厚は、0. 01~1 μm の範囲が好ましく、さらに0. 01 μ
 ~0. 2 μ の範囲が好ましい。0. 01 μm 未満では塗布剤を均一に塗布しにく
 いため製品に塗布むらが生じやすく、1 μm を超える場合は、帯電防止性能や耐

傷性が劣る場合がある。

【0271】

本発明の感光材料の被膜 pH は、4.6～6.4 であり、好ましくは 5.5～6.3 の範囲である。

【0272】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の被膜 pH とは、塗布液を支持体上に塗布することによって得られた全写真層の pH であり、塗布液の pH とは必ずしも一致しない。その被膜 pH は特開昭 61-245153 号に記載されているような以下の方法で測定できる。即ち、

(1) ハロゲン化銀乳剤が塗布された側の感材表面に純水を 0.05 cc 滴下する。次に、

(2) 3 分間放置後、表面 pH 測定電極（東亜電波製 GS-165F）にて被膜 pH を測定する。被膜 pH の調整は、必要に応じて酸（例えば硫酸、クエン酸）またはアルカリ（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）を用いて行うことができる。

【0273】

本発明に使用する非脱色性着色物は、現像処理時に溶出あるいは消色することがなく、処理前後でその膜中における光吸収特性が実用上変化しないものである。その種類については特に制限はなく、公知の物質を含む種々の染料、顔料を使用することができる。

【0274】

公知の染料については、例えばオキソノール染料、アゾメチン染料、アゾ染料、ベンゾキノロン染料、ナフトキノロン染料、アントラキノロン染料、アリーリデン染料、スチリル染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、アクリジン染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、ペリノン染料、メロシアニン染料、シアニン染料、インドアニリン染料、フタロシアニン染料、インジゴ染料、チオインジゴ染料などを挙げることができる。

【0275】

顔料については、例えばアゾ顔料（不溶性モノアゾ顔料、不溶性ジスアゾ顔料

、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、金属錯塩アゾ顔料)、フタロシアニン顔料、染付けレーキ顔料(酸性染料レーキ、塩基性染料レーキ)、縮合多環顔料(キナクリドン顔料、チオインジゴ顔料、ペリレン顔料、アントラキノ系顔料、ペリノン顔料、ジオキサジン顔料、イソインドリノン顔料、ジケトピロロピロール顔料)、その他(ニトロソ顔料、アリザリンレーキ顔料、アルカリブルー)などの有機顔料を挙げることができる。

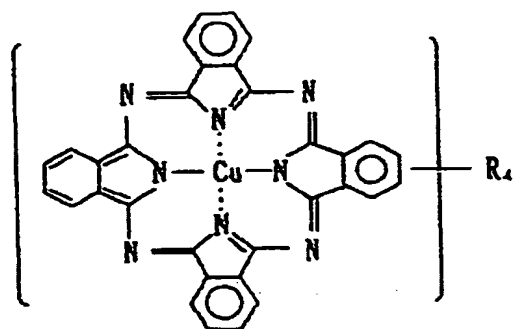
【0276】

具体的な化合物については「新版染料便覧」(有機合成化学協会編;丸善,1970)、「カラーインデックス」(The Society of Dyers and colourists)、「色材工学ハンドブック」(色材協会編;朝倉書店、1989)、「改訂新版顔料便覧」などに記載されている。

以下に好ましい染料および顔料の具体例を示すが本発明はそれらに限定されるものではない。

【0277】

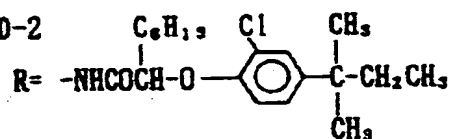
【化 71】



D-1



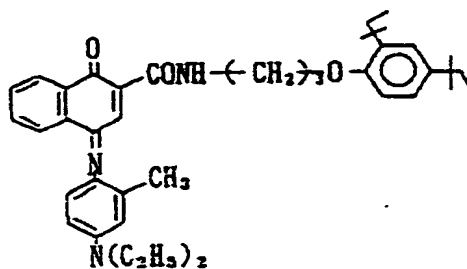
D-2



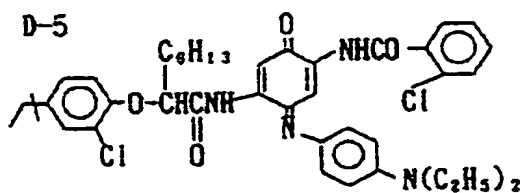
D-3



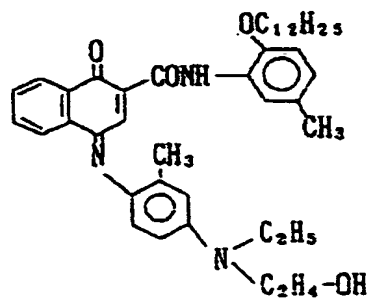
D-4



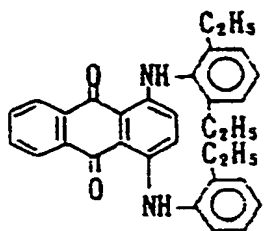
D-5



D-6



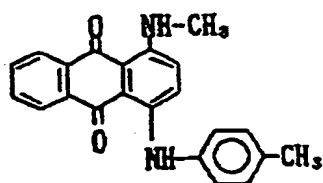
D-7



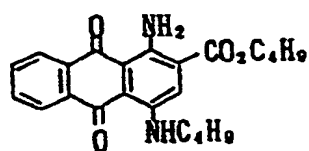
【0278】

【化 7 2】

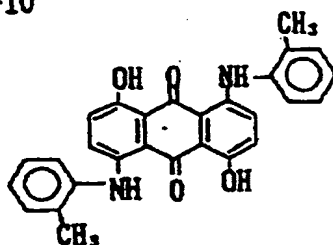
D-8



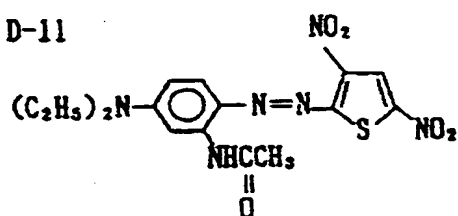
D-9



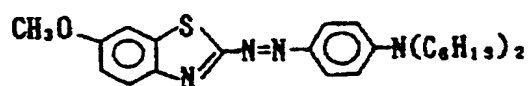
D-10



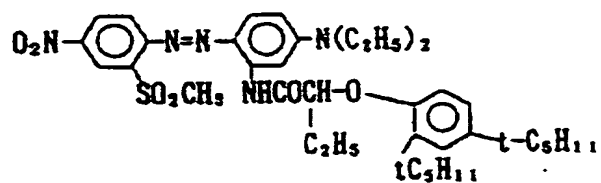
D-11



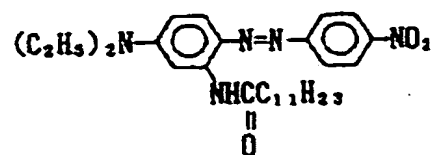
D-12



D-13

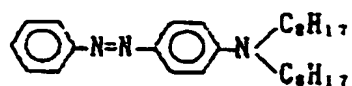
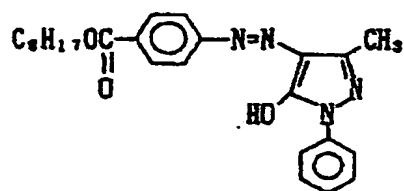
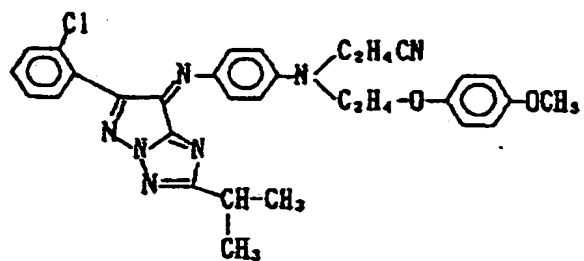
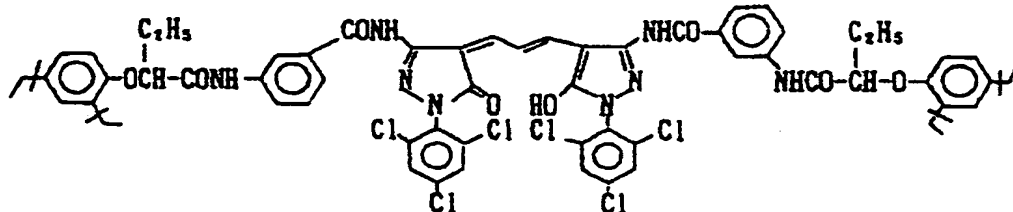
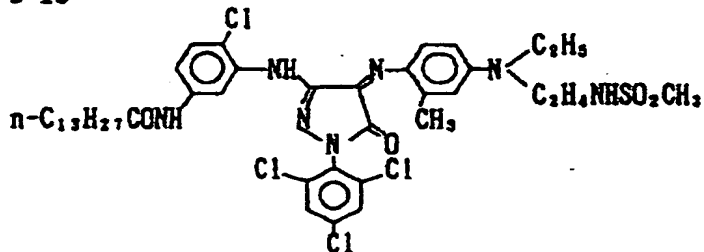
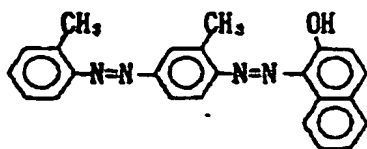
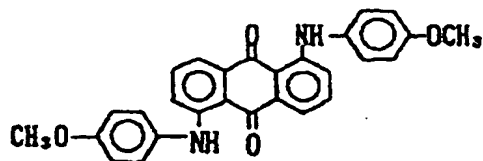
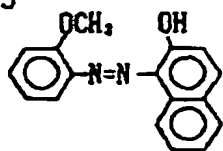


D-14



【0 2 7 9】

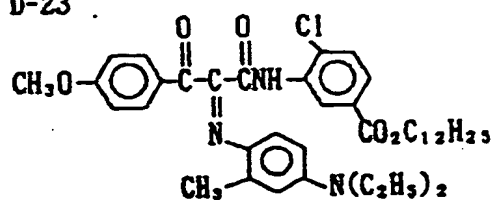
【化 7 3】



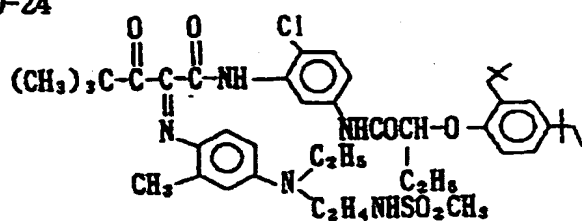
【0280】

【化 74】

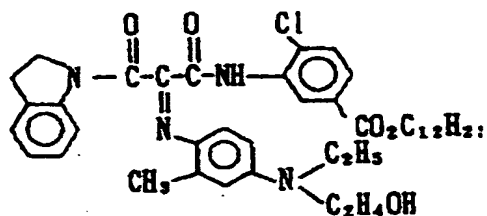
D-23



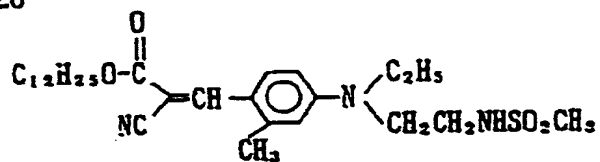
D-24



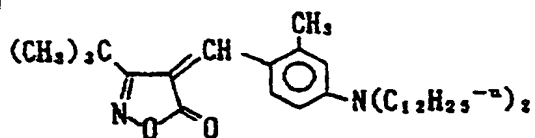
D-25



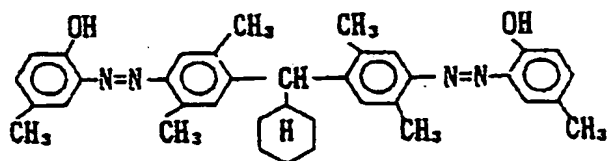
D-26



D-27



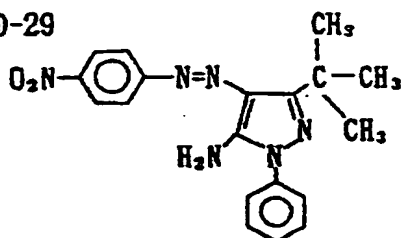
D-28



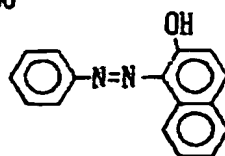
【0281】

【化 75】

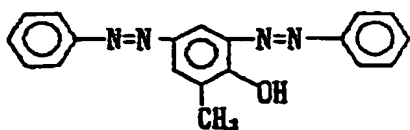
D-29



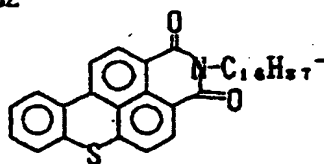
D-30



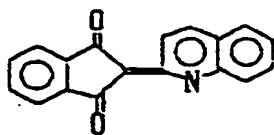
D-31



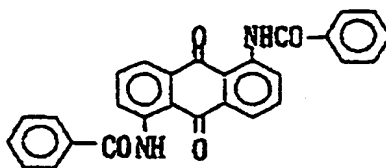
D-32



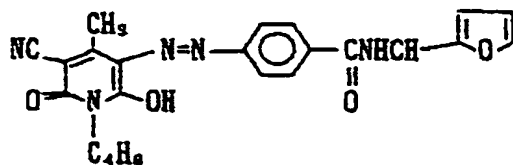
D-33



D-34

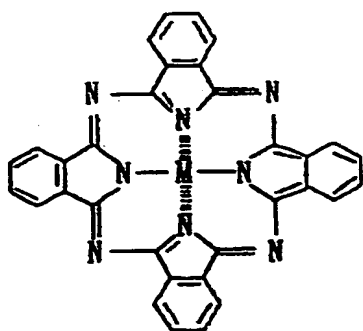


D-35



【0282】

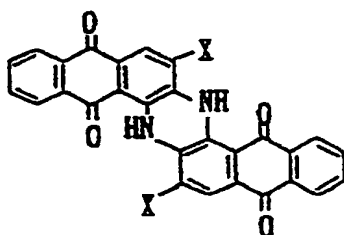
【化 76】



P-1 M=Cu α 型 P-2 M=Cu β 型 P-3 M=Cu ϵ 型 P-4 無金屬
P-5 M=AL

【0283】

【化 77】

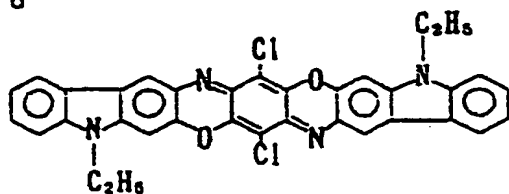


P-6 X=H P-7 X=Cl

【0284】

【化 78】

P-8

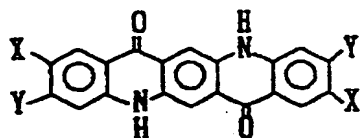


P-9



【0285】

【化79】



P-10 X=CH₃ Y=H

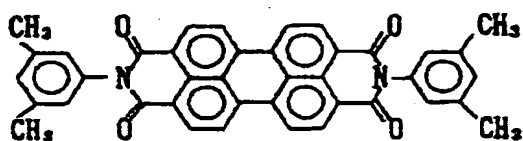
P-11 X=Cl Y=H

P-12 X=H Y=Cl

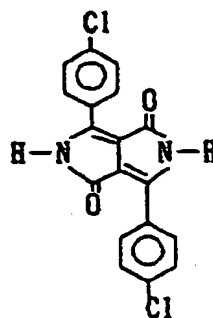
【0286】

【化80】

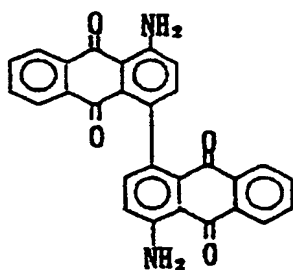
P-13



P-14

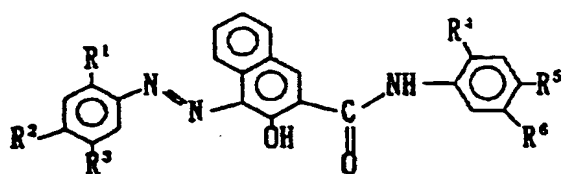


P-15



【0287】

【化 8 1】

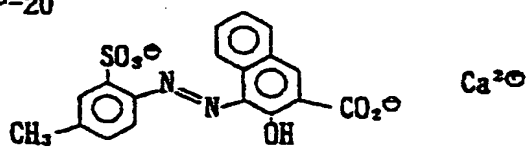


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
P-16	OCH ₃	H		OCH ₃	OCH ₃	Cl
P-17	H	CONH ₂	H	OC ₂ H ₅	H	H
P-18	OCH ₃	H		OCH ₃	Cl	OCH ₃
P-19	Cl	Cl	Cl	CH ₃	H	H

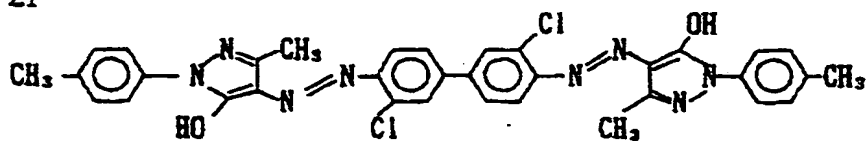
【0288】

【化 8 2】

P-20

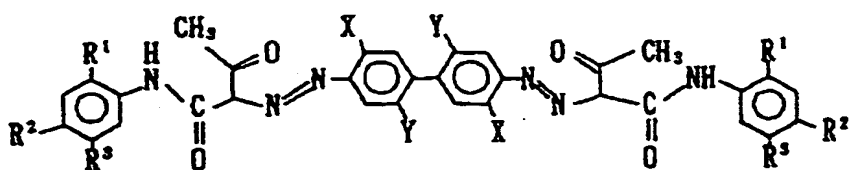


P-21



【0289】

【化 83】

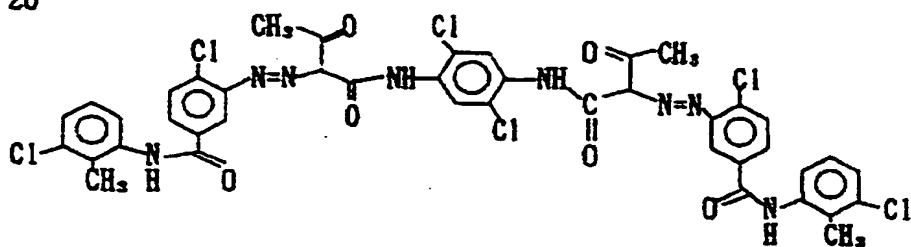


	X	Y	R ¹	R ²	R ³
P-22	Cl	H	OCH ₃	Cl	OCH ₃
P-23	Cl	H	OCH ₃	H	H
P-24	Cl	Cl	CH ₃	Cl	H
P-25	Cl	H	H	H	H

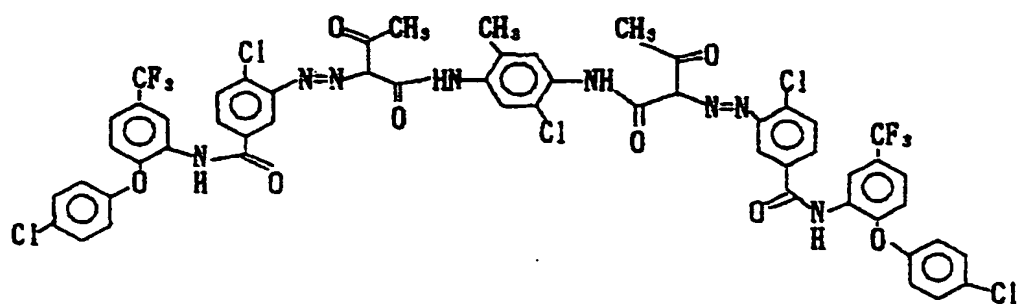
【0290】

【化 84】

P-26



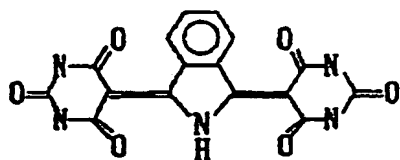
P-27



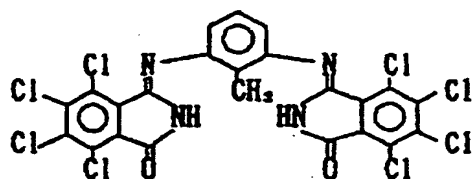
【0291】

【化 85】

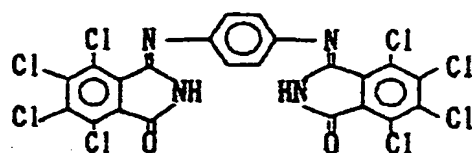
P-28



P-29



P-30



【0292】

本発明の染料を写真材料に添加するときには以下の方法がある。

① 化合物をオイル、すなわち実質的に水不溶で沸点が約 160℃ 以上の高沸点溶媒に溶解した液を親水性コロイド溶液に加えて分散する方法。この高沸点溶媒としては、米国特許第 2,322,027 号に記載されているような、例えばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、ジオクチルブチルフォスフェート）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチルラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアゼレート）、トリメシン酸エステル類（例えばトリメシン酸トリブチル）などが使用できる。また、沸点約 30℃ ないし約 150℃ の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2 級ブチルアルコール、

メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテートや水に溶解しやすい溶媒、例えばメタノールやエタノール等のアルコールを用いることもできる。

ここで染料と高沸点溶媒の使用比率としては10~1/10（重量比）が好ましい。

【0293】

② 上記①で高沸点溶媒に代えて、又は高沸点溶媒と併用してポリマーすなわち水不溶性かつ有機溶剤可溶性の重合体を用いる方法。

この方法に関しては例えば特開平5-45794号、同5-45789号、特願平3-344129号等に記載されている。

【0294】

③ 本発明の化合物およびその他の添加物を写真乳剤層その他の親水性コロイド層充填ポリマーラテックス組成物として含ませる方法。

前記ポリマーラテックスとしては例えば、ポリウレタンポリマー、ビニルモノマーから重合されるポリマー〔適当なビニルモノマーとしてはアクリル酸エステル（メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、グリシジルアクリレート等）、 α -置換アクリル酸エステル（メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等）、アクリルアミド（ブチルアクリルアミド、ヘキシルアクリルアミド等）、 α -置換アクリルアミド（ブチルメタクリルアミド、ジブチルメタクリルアミド等）、ビニルエステル（酢酸ビニル、酪酸ビニル等）、ハロゲン化ビニル（塩化ビニル等）、ハロゲン化ビニリデン（塩化ビニリデン等）、ビニルエーテル（ビニルメチルエーテル、ビニルオクチルエーテル等）、スチレン、X-置換スチレン（ α -メチルスチレン等）、核置換スチレン（ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、メチルスチレン等）、エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、アクリロニトリル等を挙げることができる。これらは単独でも2種以上を組合せてもよいし、他のビニルモノマーをマイナー成分として混合してもよい。他のビニルモノマーとしては、イタコン酸、アクリル酸、メタアクリル酸、ヒドロキシアルキルア

クリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、スルホアルキルアクリレート、スルホアルキルメタクリレート、スチレンスルホン酸等が挙げられる。)等を用いることができる。

【0295】

これら充填ポリマーラテックスは、特公昭51-39853号、特開昭51-59943号、同53-137131号、同54-32552号、同54-107941号、同55-133465号、同56-19043号、同56-19047号、同56-126830号、同58-149038号に記載の方法に準じて製造できる。

ここで化合物とポリマーラテックスの使用比率としては10~1/10(重量比)が好ましい。

【0296】

④ 上記①で高沸点溶媒に代えて、又は高沸点溶媒と併用して親水性ポリマーを用いる方法。この方法に関しては例えば米国特許3,619,195号、西独特許1,957,467号に記載されている。

【0297】

⑤ 化合物を界面活性剤を用いて溶解する方法。

有用な界面活性剤としては、オリゴマーないしはポリマーがよい。

この重合体の詳細については、特開昭60-158437号の明細書第19頁~27頁に記載されている。さらに特開昭53-138726号に記載の界面活性剤は特に好ましい。

また、上記で得た親水性コロイド分散中に、例えば特公昭51-39835号記載の親水性ポリマーのヒドロゾルを添加してもよい。

親水性コロイドとしては、ゼラチンが代表的なものであるが、その他写真用に使用しうるものとして従来知られているものはいずれも使用できる。

【0298】

本技術に使用できる顔料は、上述の裸の顔料であっても良いし、表面処理を施された顔料でも良い。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤

やエポキシ化合物、ポリイソシアネートなど) 顔料表面に結合させる方法などが考えられ、金属石鹼の性質と応用(幸書房)、印刷インキ技術(CMC出版、1984)、最新顔料応用技術(CMC出版、1986)等の文献に記載されている。

【0299】

本技術に於いて顔料はバインダー中に分散されて用いられる。分散剤は、用いるバインダーと顔料に合わせて種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることが出来るが、疎水性バインダー中で用いる場合には分散安定性の観点から高分子型分散剤を用いることがより好ましい。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げることができる。

【0300】

本技術に使用できる顔料の粒径は、分散後で0.01~10 μ の範囲であることが好ましく、0.05~1 μ であることが更に好ましい。

【0301】

顔料をバインダー中へ分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986)に記載がある。

染料または顔料の塗布量はその吸光度等によって大きく異なるが、一般的には1~200mg/m²であり、好ましくは5~100mg/m²、更に好ましくは10~50mg/m²である。

【0302】

【実施例】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0303】

実施例1

(試料101の作製)

下塗りを施したポリエチレンテレフタレートフィルム支持体（厚さ $120\mu\text{m}$ 、乳剤塗設面の反対側にカーボン微粒子を含有したレジンを透過濃度1.0になるように塗設してある。）に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料101を作製した。各写真構成層の塗布液は、以下のようにして調製した。

（第3層塗布液調製）シアンカプラー（E x C）116g、添加物（C p d - 7）8.8g、添加物（C p d - 8）9g、添加物（C p d - 10）4.8g、添加物（C p d - 13）10gを溶媒（S o l v - 1）79g、溶媒（S o l v - 2）44g、溶媒（S o l v - 3）9g、溶媒（S o l v - 4）4g、及び酢酸エチル150mlに溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム80mlを含む10%ゼラチン水溶液1000gに乳化分散させて乳化分散物Cを調製した。

【0304】

一方、塩臭化銀乳剤R（立方体、平均粒子サイズ $0.17\mu\text{m}$ の大サイズ乳剤R1と $0.135\mu\text{m}$ の小サイズ乳剤R2との2:8混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ13と14。ハロゲン組成は共にBr/Cl = 25/75）を調製した。この乳剤には下記に示す赤感性増感色素Cが、銀1モル当たり、大サイズ乳剤R1に対しては 7.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤R2に対しては 8.5×10^{-5} モル添加されている。また、この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤が添加して最適に行われた。

前記乳化分散物Cとこの塩臭化銀乳剤Rとを混合溶解し、後記組成となるように第3層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀換算塗布量を示す。

第1層～第6層用の塗布液も第3層塗布液と同様な方法で調製した。各層のゼラチン硬膜剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。

【0305】

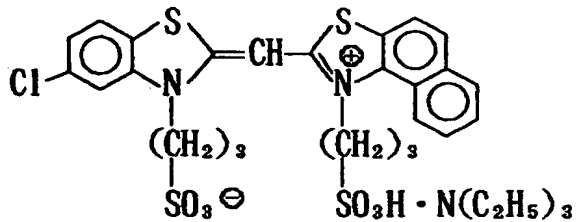
各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には以下の分光増感色素をそれぞれ用いた。

青感性乳剤層

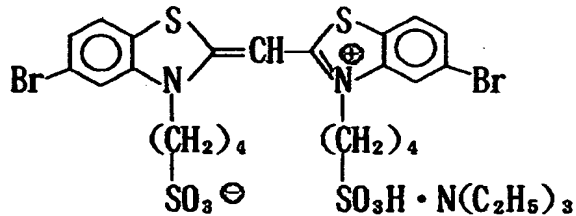
【0306】

【化 86】

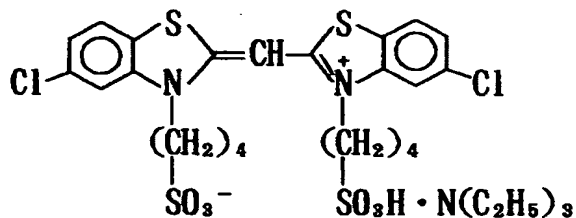
(増感色素A)



(増感色素B)



(増感色素C)



【0307】

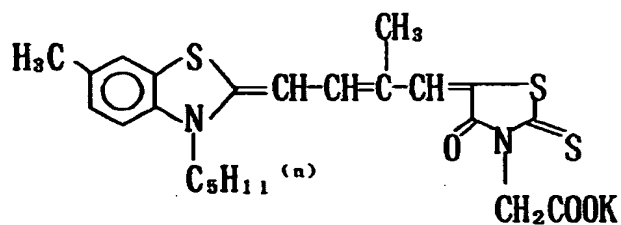
(増感色素Aをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-4} モル、また、増感色素Bを大サイズ乳剤に対しては 3.1×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 9.8×10^{-5} モル、増感色素Cを大サイズ乳剤に対しては 1.5×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.5×10^{-4} モル使用した。)

赤感性乳剤層

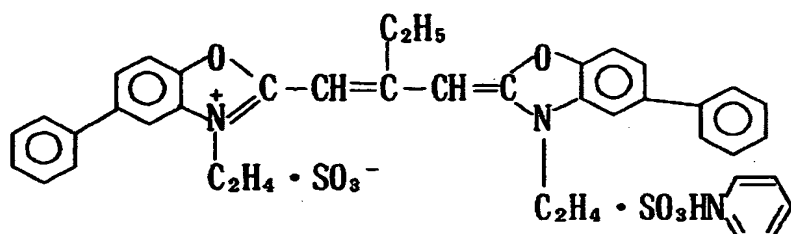
【0308】

【化 87】

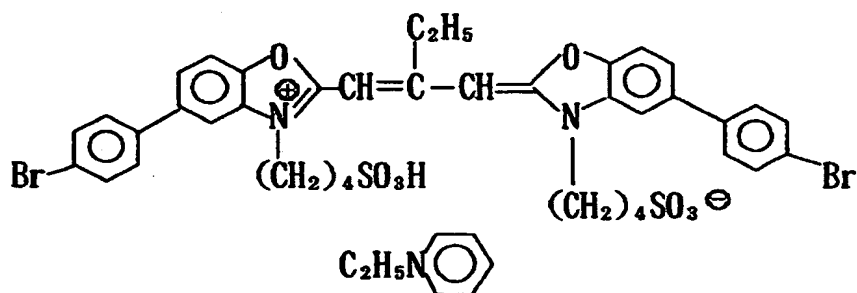
(増感色素D)



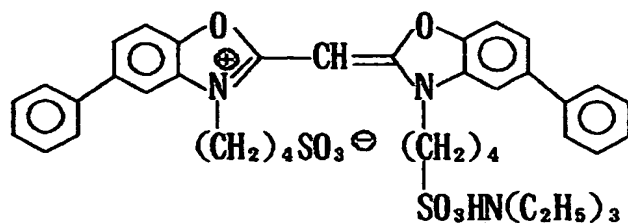
(増感色素E)



(増感色素F)



(増感色素G)



【0309】

(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 5.0×10^{-5} モル、増感色素Eを大サイズ

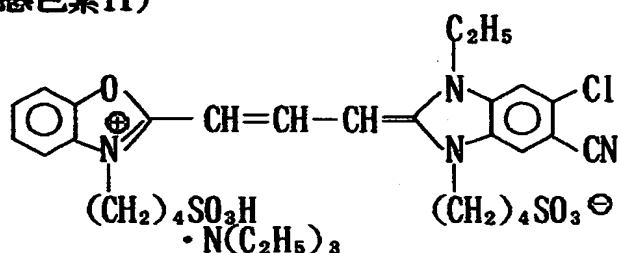
乳剤に対しては 2.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.5×10^{-5} モル、増感色素 F を大サイズ乳剤に対しては 1.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 1.2×10^{-5} モル、増感色素 G を大サイズ乳剤に対しては 1.0×10^{-6} モル、小サイズ乳剤に対しては 1.2×10^{-6} モル使用した。）

緑感性乳剤層

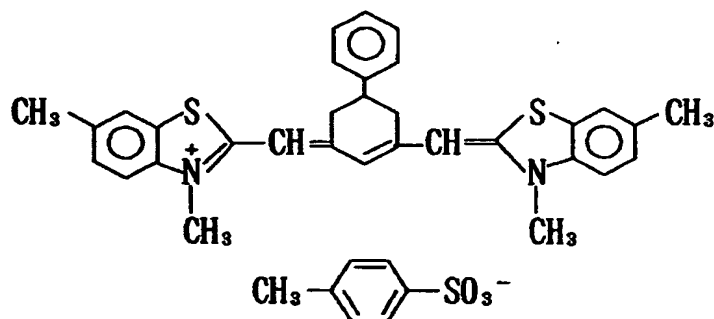
【0310】

【化 88】

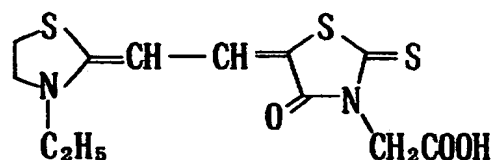
(増感色素 H)



(増感色素 I)



(増感色素 J)



【0311】

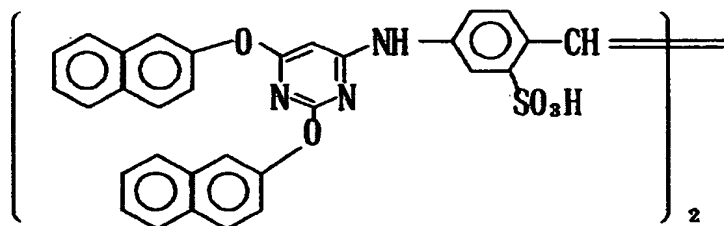
(増感色素 H をハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 2.0×1

0^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-4} モル、増感色素Iを大サイズ乳剤に対しては 1.5×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.7×10^{-4} モル、増感色素Jを大サイズ乳剤に対しては 1.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 1.8×10^{-5} モル使用した。)

さらに、以下の化合物を赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当たり 9.0×10^{-4} モル添加した。

【0312】

【化89】

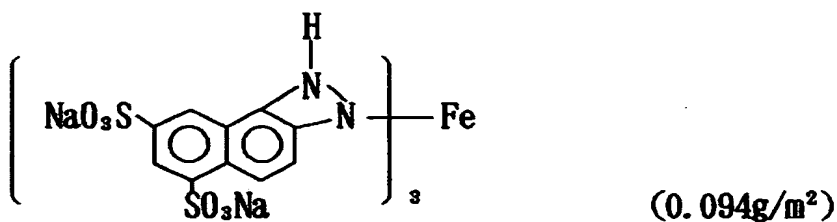
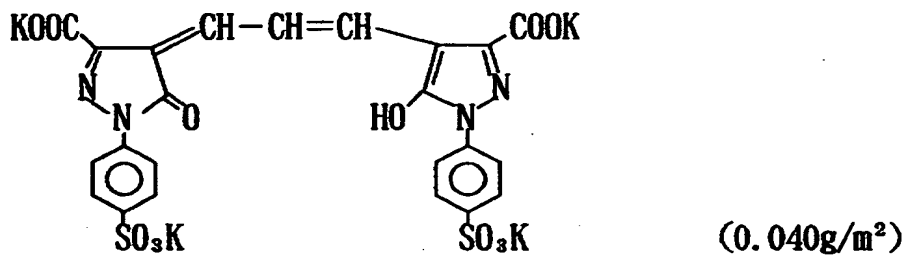


【0313】

また、イラジエーション防止のために、乳剤層に以下の染料（カッコ内は塗布量を示す）を添加した。

【0314】

【化 90】



【0315】

(層構成)

以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

【0316】

支持体

ポリエチレンテレフタレートフィルム

(第1層側の反対側にカーボン微粒子を含有したレジン層が塗設してある)

【0317】

第1層 (青感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤 {立方体、平均ハロゲン化銀組成 Br/Cl = 0.7モル% : 99.3モル%、平均粒子サイズ 0.6 μm の金硫黄増感乳剤 B1 と乳剤 B2 (平均粒子サイズが 0.4 μm である他は乳剤 B1 と同じ) の 1 : 3 混合物 (銀モル比)。}

0.49

ゼラチン

2.10

イエローカプラー (Ex Y)

1.18

(Cpd-1)

0.0005

(C p d-2)	0. 03
(C p d-3)	0. 02
(C p d-4)	0. 006
(C p d-5)	0. 019
(C p d-6)	0. 002
溶媒 (S o l v-1)	0. 27

【0318】

第2層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 31
(C p d-9)	0. 02
(C p d-3)	0. 04
溶媒 (S o l v-1)	0. 05
溶媒 (S o l v-4)	0. 04
溶媒 (S o l v-5)	0. 01
溶媒 (S o l v-6)	0. 002

【0319】

第3層 (赤感性乳剤層)

前記塩臭化銀乳剤 R	0. 46
ゼラチン	2. 44
シアン-カプラー (E x C)	0. 69
(C p d-7)	0. 05
(C p d-8)	0. 05
(C p d-10)	0. 03
(C p d-13)	0. 06
溶媒 (S o l v-1)	0. 47
溶媒 (S o l v-2)	0. 26
溶媒 (S o l v-3)	0. 05
溶媒 (S o l v-4)	0. 02

【0320】

第4層（混色防止層）

ゼラチン	0.31
(Cpd-9)	0.02
(Cpd-3)	0.03
溶媒 (Sol v-1)	0.05
溶媒 (Sol v-4)	0.04
溶媒 (Sol v-5)	0.01
溶媒 (Sol v-6)	0.002
【0321】	

第5層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤 {立方体、平均ハロゲン化銀組成 Br / Cl = 25モル% : 75モル%、平均粒子サイズ 0.18 μ m の金硫黄増感乳剤 G1 と乳剤 G2（平均粒子サイズが 0.10 μ m である他は乳剤 G1 と同じ）の 1 : 3 混合物（銀モル比）。

	0.55
ゼラチン	1.28
マゼンタカプラー (ExM)	0.68
(Cpd-9)	0.014
(Cpd-5)	0.001
溶媒 (Sol v-1)	0.12
【0322】	

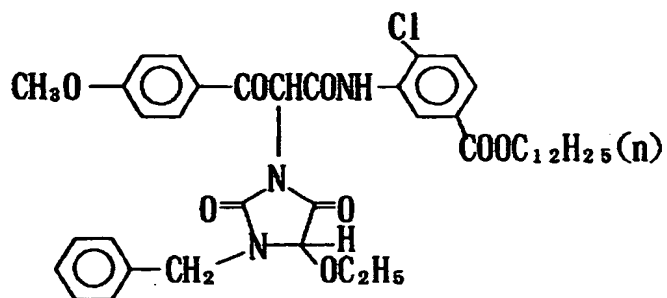
第6層（保護層）

ゼラチン	0.96
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体（変性度 17%）	0.02
(Cpd-12)	0.04
【0323】	

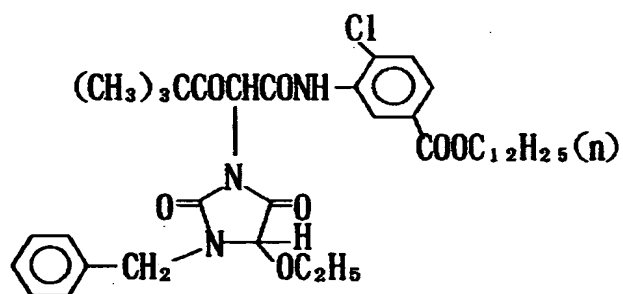
【化 9 1】

E x Y

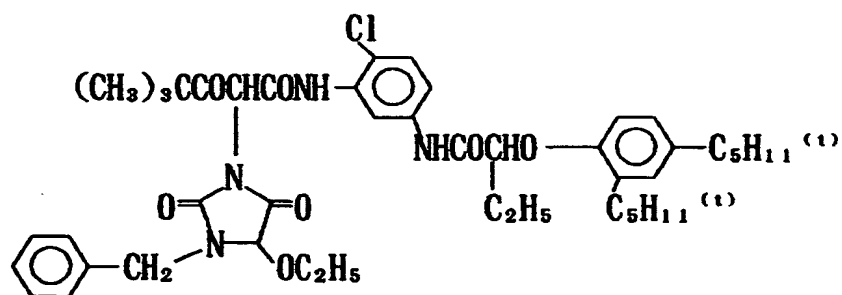
(1)



(2)



(3)

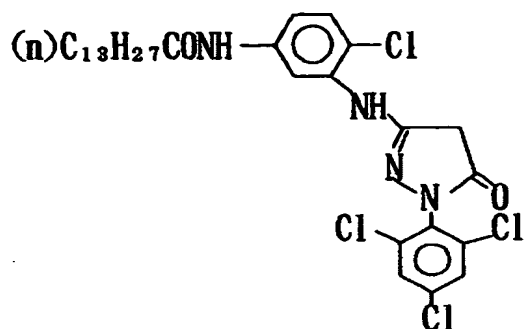


(1)、(2)、(3)の80:10:10の混合比 (モル比)

【0324】

【化92】

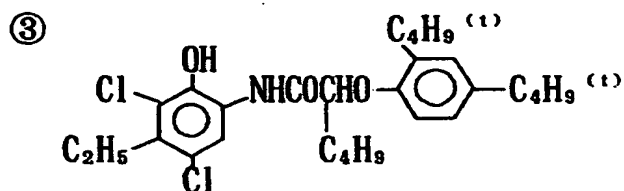
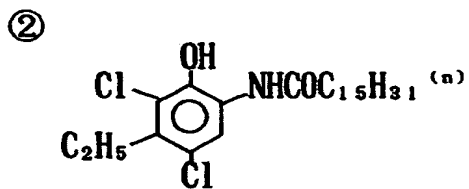
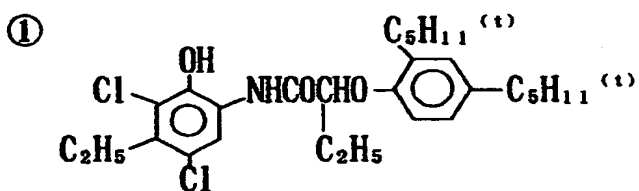
ExM



【0325】

【化93】

ExC



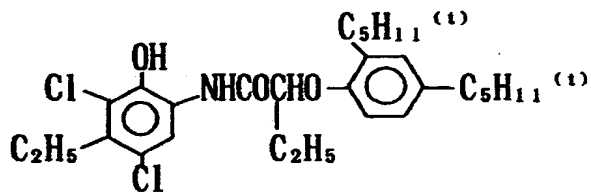
①、②、③の75:5:20〔モル比〕の混合物

【0326】

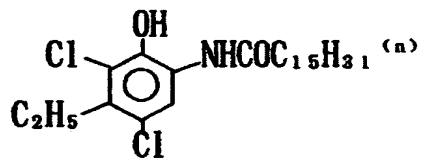
【化 94】

Ex 1

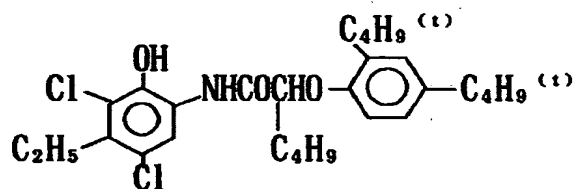
①



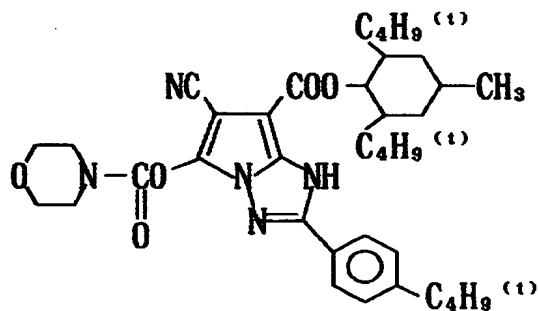
②



③



(1)

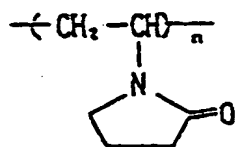


①、②、③、(1) の55:5:20:20〔モル比〕の混合物

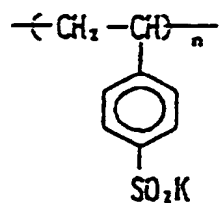
【0327】

【化 95】

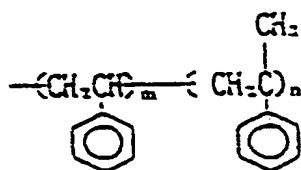
(Cpd-1)



(Cpd-2)

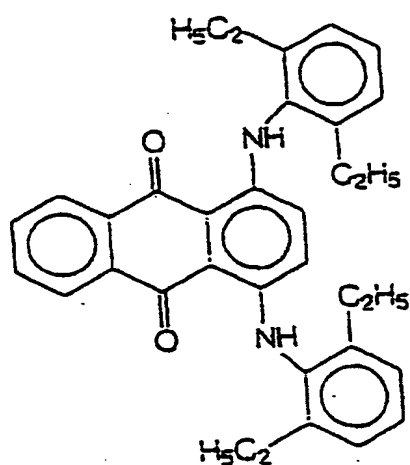


(Cpd-3)



数平均分子量 500
m/n = 10/90

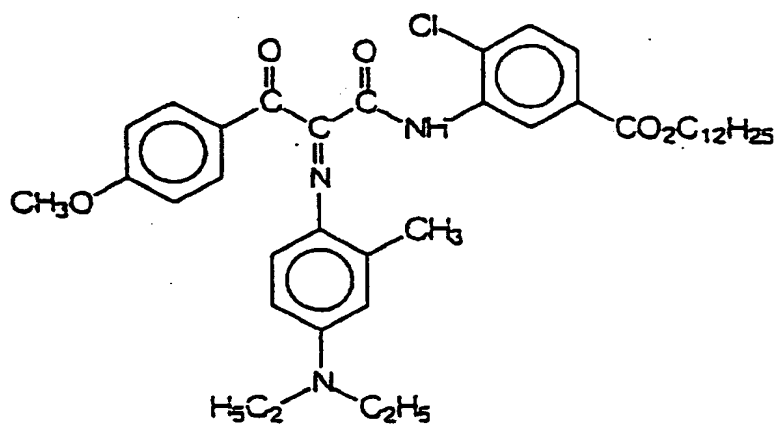
(Cpd-4)



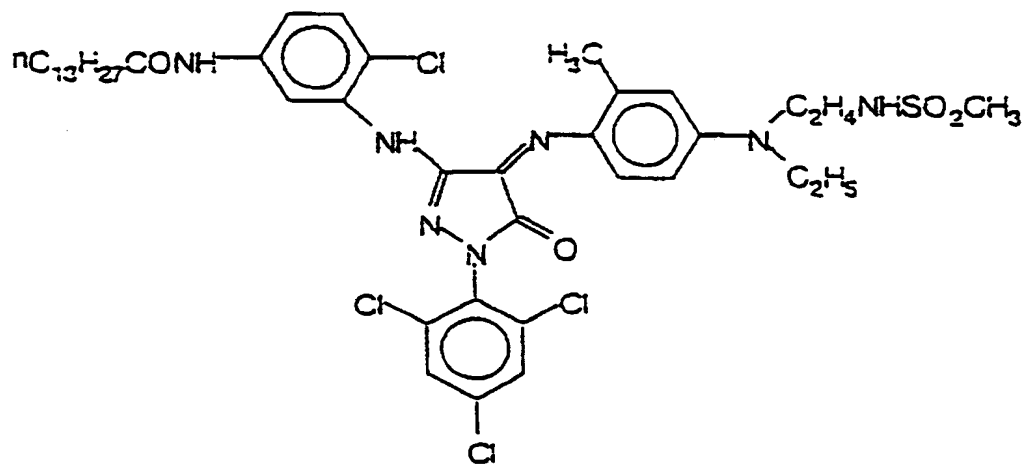
【0328】

【化 96】

(Cpd-5)



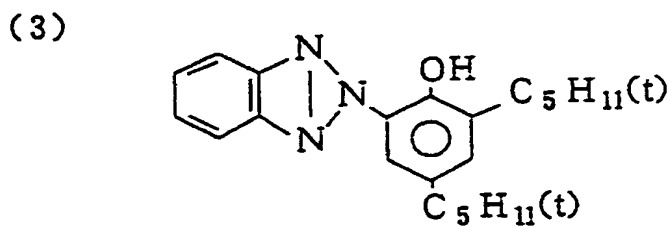
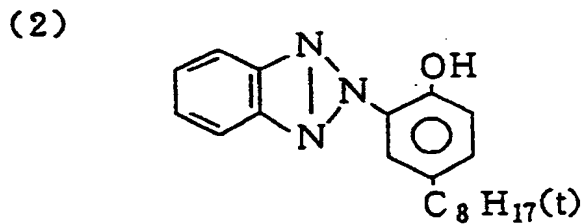
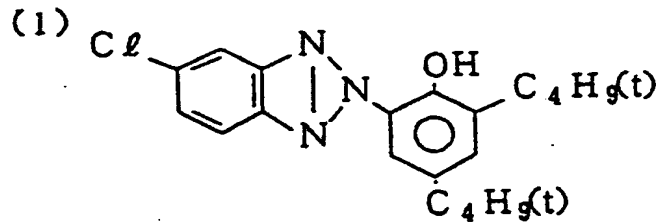
(Cpd-6)



【0329】

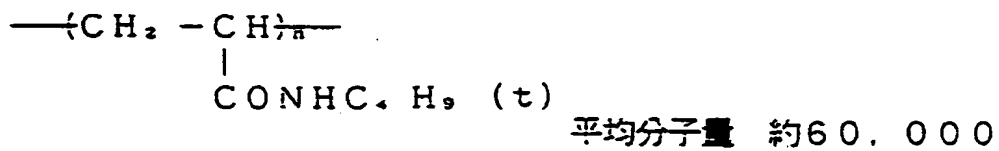
【化 97】

(Cpd-7)

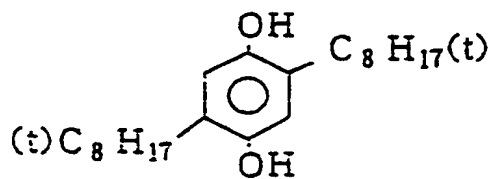


(1)、(2)、(3) の 2 : 1 : 7 の混合物 (重量比)

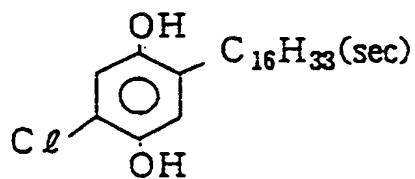
(Cpd-8)



(Cpd-9)



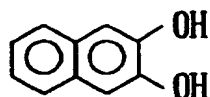
(Cpd-10)



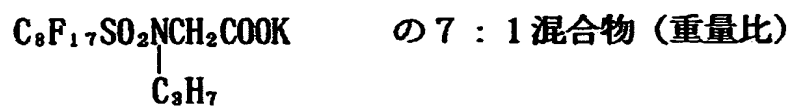
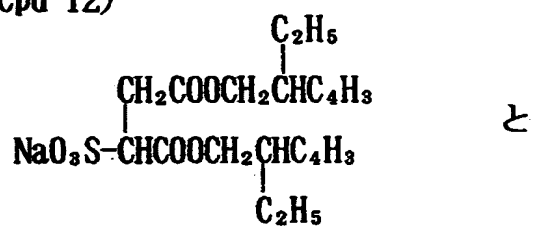
【0330】

【化 9 8】

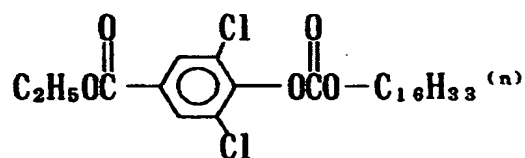
(Cpd-11)



(Cpd-12)



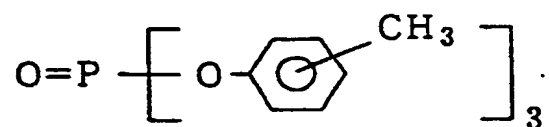
(Cpd-13)



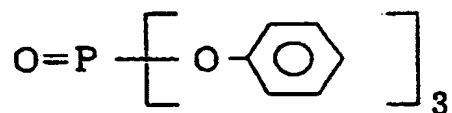
【 0 3 3 1 】

【化 99】

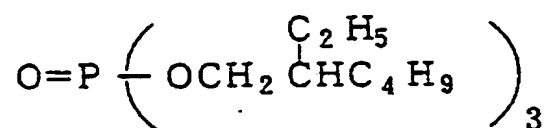
(Sol v-1)



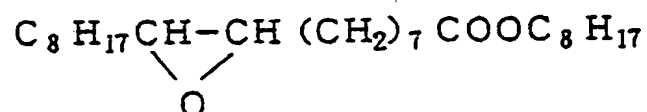
(Sol v-2)



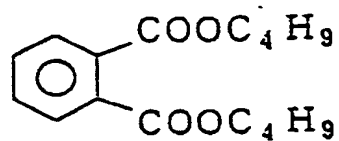
(Sol v-3)



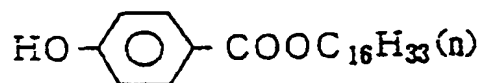
(Sol v-4)



(Sol v-5)



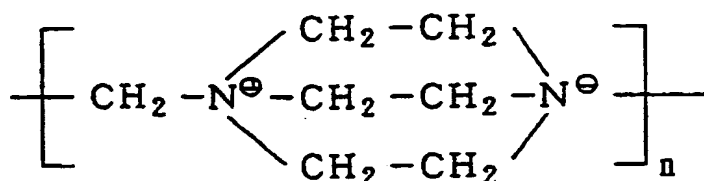
(Sol v-6)



【0332】

【化 100】

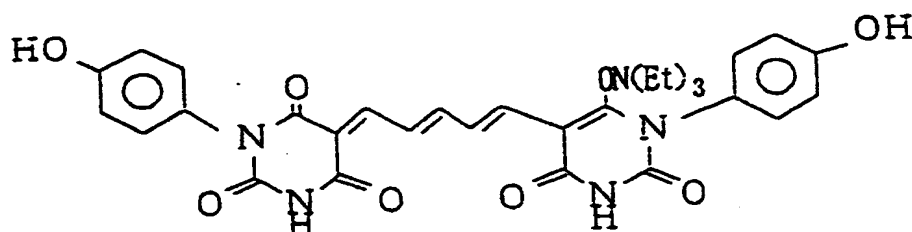
導電性ポリマー 1



【0333】

【化 101】

比較染料



【0334】

(試料 102 ~ 127 の作製)

試料 101 に対し、支持体を下塗りを施したポリエチレンテレフタレートフィルム支持体（厚さ 120 μm 、乳剤塗設面の反対側に下記の導電性ポリマー（0.05 g/m^2 ）と酸化スズ微粒子（0.20 g/m^2 ）を含有する親水性コロイド層が塗設してある。）に変更し、支持体と第 1 層の間に染料固体微粒子分散物を含有する下記組成のハレーション防止層を組み込んだ試料 102 ~ 127 を作製した。

【0335】

(ハレーション防止層の組成)

ゼラチン	0.93
染料固体微粒子分散物	0.16

【0336】

各試料で用いた染料固体微粒子分散物は、以下のようにして調製した。

(染料固体微粒子分散物の調製)

例示化合物 (VIII-1) のメタノールウエットケーキを化合物の正味量が 240 g になるように秤量し、分散助剤として例示化合物 (VII-12) を 48 g 秤量し、水を加えて 4000 g とした。“流通式サウンドグラインダーミル (UVM-2)” (アイメックス K. K 製) にジルコニアビーズ (0.5 mm 径) を 1.7 リットル充填し、排出量 0.5 リットル/min、周速 10 m/s で 2 時間粉碎した。その後、分散物を化合物濃度が 3 重量% となるように希釈し、例示化合物 P-2 を染料に対し、重量比で 3 % 添加した (分散物 A と称する)。この分散の平均粒子サイズは 0.45 μ m であった。

上記と同様に、染料の固体微粒子分散物の調製時に、表 1 に示すように染料、分散助剤の種類の変更、分散物調製後の加熱処理の有無を変更した分散物を調製した。なお、加熱処理を行う場合、P-2 は加熱処理後に添加した。

【0337】

【表 13】

表 1

分散物	染料種	分散助剤	加熱処理（温度／時間）
A	V-1	VI-12	行わない
B	比較	VI-12	行わない
C	比較	VI-12	60℃-5 d
D	V-1	VI-12	30℃-20 d
E	V-1	VI-12	40℃-15 d
F	V-1	VI-12	60℃-5 d
G	V-1	CMC	60℃-5 d
H	V-1	IV-12	90℃-10 h
I	II-1	IV-12	60℃-5 d
J	II-1	IV-12	90℃-10 h
K	III-3	IV-12	60℃-5 d
L	IV-4	IV-12	60℃-5 d

【0338】

（処理液の準備）

映画用カラーポジフィルムの標準的な処理方法として、イーストマンコダック社から公表されている ECP-2 プロセスに対し、第一定着液とそれに続く水洗浴及びサウンド現像工程を除いた処理プロセスを準備した。作製した全試料について、塗布銀量の約 30% が現像されるような画像を露光した。露光の終了した試料は上記処理プロセスにて発色現像浴の補充液量がタンク容量の 2 倍となるまで連続処理（ランニングテスト）を実施し、ランニング平衡にある現像処理状態を作製した。

【0339】

ECP-2 プロセス

<工程>

工程名	処理温度（℃）	処理時間（秒）	補充量
-----	---------	---------	-----

(ml 35mm 100ft 当たり)

1.	プレバス	27 ± 1	10 ~ 20	400
2.	水洗	27 ± 1	ジェット水洗	---
3.	現像	36.7 ± 0.1	180	690
4.	停止	27 ± 1	40	770
5.	水洗	27 ± 3	40	1200
6.	第一定着	27 ± 1	40	200
7.	水洗	27 ± 3	40	1200
8.	漂白促進	27 ± 1	20	200
9.	漂白	27 ± 1	40	200
10.	水洗	27 ± 3	40	1200
11.	乾燥			
12.	サウンド現像	室温	10 ~ 20	--- (塗り付け)
13.	水洗	27 ± 3	1 ~ 2	--- (スプレー)
14.	第二定着	27 ± 1	40	200
15.	水洗	27 ± 3	60	1200
16.	リンス	27 ± 3	10	400
17.	乾燥			

【0340】

<処理液処方>

1 リットル当たりの組成を示す

工程名	薬品名	タンク液	補充液
プレバス	ボラックス	20 g	20 g
	硫酸ナトリウム	100 g	100 g
	水酸化ナトリウム	1.0 g	1.5 g
現像	コダック		
	アンチカルシウムNo. 4	1.0 ml	1.4 ml
	亜硫酸ナトリウム	4.35 g	4.50 g
	D-3	2.95 g	6.00 g

	炭酸ナトリウム	17.1 g	18.0 g
	臭化ナトリウム	1.72 g	1.60 g
	水酸化ナトリウム	---	0.6 g
	硫酸 (7N)	0.62 ml	---
停止	硫酸 (7N)	50 ml	50 ml
定着			
(第一	チオ硫酸アンモニウム (58%)	100 ml	170 ml
第二共通)	亜硫酸ナトリウム	2.5 g	16.0 g
	亜硫酸水素ナトリウム	10.3 g	5.8 g
	よう化カリウム	0.5 g	0.7 g
漂白促進	メタ亜硫酸水素ナトリウム	3.3 g	5.6 g
	酢酸	5.0 ml	7.0 ml
	PBA-1	3.3 g	4.9 g
	(Kodak Persulfate Bleach Accelerator)		
	EDTA-4Na	0.5 g	0.7 g
漂白	ゼラチン	0.35 g	0.50 g
	過硫酸ナトリウム	33 g	52 g
	塩化ナトリウム	15 g	20 g
	リン酸二水素ナトリウム	7.0 g	10.0 g
	リン酸 (85%)	2.5 ml	2.5 ml
サウンド現像	Natrosal 250HR	2.0 g	
	水酸化ナトリウム	80 g	
	ヘキシルグリコール	2.0 ml	
	亜硫酸ナトリウム	60 g	
	ヒドロキノン	60 g	
	エチレンジアミン (98%)	13 ml	
リンス	Kodak Stabilizer Additive		
		0.14 ml	0.17 ml
	Dearcide 702	0.7 ml	0.7 ml

【0341】

このようにして得られた感光材料 101 に対して、下記に示したこと以外はまったく同様な試料 102～127 を作製した。

- a) 支持体と第 1 層の間に表 1 に記載した調製方法で作製された染料固体微粒子分散物を含有するハレーション防止層を含有すること。
- b) 第 2 層塗布液と第 4 層塗布液に H_2SO_4 と $NaOH$ を添加することにより、感光材料の皮膜 pH を変えたこと。
- c) 第 2 層塗布液と第 4 層塗布液に前記記載の一般式 (I) で表される化合物を一律 35 mg/m^2 加えたこと
- d) シアンカプラー種を表 2 に記載のように変更したこと。

上記の試料について、塗布後長期に経時されたことをシュミレートする目的で、塗布直後に 40°C 、相対湿度 65% の状態で 14 日間保存した後、以下の評価を行った。

【0342】

(鮮鋭度)

感光計 (富士写真フイルム (株) 製 FW 型、光源の色温度 3200 K) を用い、鮮鋭度測定用光学ウェッジ及び B, G 又は R フィルターを通して $1/100$ 秒の露光を与え、イーストマンコダック社から公表されている ECP-2B プロセスに従って処理した。鮮鋭度は CTF 0.8 を与える空間周波数 (本/mm) をもって表した。値が大きいほど鮮鋭度が高いことを示す。

【0343】

(露光温度依存性)

感光計 (富士写真フイルム (株) 製 FW 型、光源の色温度 3200 K) を用い、各 3 色 (青、緑、赤) のフィルターを介して $1/100$ 秒、6 万ルクスでセンシメトリー用の階調露光を与え、イーストマンコダック社から公表されている ECP-2B プロセスに従って処理した。この時、露光時の試料の温度を 14°C と 30°C になるような条件下に設定し、それぞれのセンシメトリー結果を比較した。各色 (青、緑、赤) とともに 14°C での露光感度は 30°C での露光感度に対して低感度であったが、特に青色露光感度 (BL) が他の感度差に対して大きか

ったため、以下のようなBLの感度差 ΔS を露光時の温度変化に対する安定性として評価した。

14℃で露光を行ったときのセンシトメトリーの濃度=0.7におけるBL感度をS1、30℃で露光を行ったときのセンシトメトリーの濃度=0.7におけるBL感度をS2とし、露光時の温度変化に対するグレーバランス変化の尺度として $\Delta S = (S2 - S1)$ を計算し、この ΔS の値が小さいほど露光時の温度変化に対する安定性が高いとして評価した。

【0344】

(簡易処理適性)

前述したECP-2プロセスからプレバス浴を除去した処理工程を作製し、この処理工程を経た試料とECP-2処理工程を経た試料の差を調べた。

これらの結果をまとめて表2に記載した。

【0345】

【表 14】

表 2

試料	バ ッ ク 層	AH 層	化合物 (I)	皮膚 pH	シソ ガラ	簡易 処理 性	鮮鋭度			備考
							Y	M	C	
101	あり	なし	なし	5.8	ExC	×	25	33	26	比較例
102	なし	なし	なし	5.8	ExC	○	11	19	14	比較例
103	なし	A	なし	5.8	ExC	○	14	22	16	比較例
104	なし	B	なし	5.8	ExC	○	14	23	16	比較例
105	なし	D	なし	5.8	ExC	○	15	22	17	比較例
106	なし	H	なし	5.8	ExC	○	20	32	23	比較例
107	なし	なし	I-5	5.8	ExC	○	12	20	15	比較例
108	なし	なし	I-44	5.8	ExC	○	14	20	16	比較例
109	なし	なし	I-48	5.8	ExC	○	13	19	16	比較例
110	なし	D	I-5	4.0	ExC	○	15	19	15	比較例
111	なし	A	"	4.3	ExC	○	14	21	16	比較例
112	なし	F	"	4.3	ExC	○	23	35	26	比較例
113	なし	H	"	4.3	ExC	○	24	36	28	比較例
114	なし	B	"	6.8	ExC	○	15	20	16	比較例
115	なし	H	"	6.8	ExC	○	24	36	28	比較例
116	なし	J	"	6.8	ExC	○	24	35	27	比較例
117	なし	E	"	5.8	ExC	○	24	36	27	本発明
118	なし	F	"	5.8	ExC	○	25	35	28	本発明
119	なし	H	"	5.8	ExC	○	27	36	27	本発明
120	なし	I	"	5.8	ExC	○	26	36	27	本発明
121	なし	H	I-4	5.8	ExC	○	26	37	27	本発明
122	なし	H	I-47	5.8	ExC	○	27	36	27	本発明
123	なし	H	I-48	5.8	ExC	○	27	36	27	本発明
124	なし	H	I-49	5.8	ExC	○	26	36	27	本発明
125	なし	H	I-5	5.8	Ex1	○	27	37	29	本発明
126	なし	H	I-48	5.°	Ex1	○	27	37	29	本発明
127	なし	K	I-5	5.8	Ex1	○	27	37	29	本発明

【0346】

表 2 の結果より、本発明の効果は明らかである。

まず、レジンバック層を有する試料 101 は ECP-2 プロセスからプレバス浴を除去した処理工程では黒色レジンバック除去が不完全であり、試料自体が黒のムラ状になり、さらに他の試料の発色現像を不完全にした。このように試料 101 は簡易処理適性の点で好ましくない。一方、試料 101 以外の試料はこのようなことはなく、簡易処理適性の点で好ましかった。

次に、ハレーション防止層を有していない試料 102、107～109 は鮮鋭度が不足しており、高画質が得られない。

また、表 1 から判るように 40℃ 以上の加熱処理工程を経て調製されていないハレーション防止層を有した試料 103～105、110、111 及び 114 も同様に鮮鋭度不足で高画質が得られない。

さらに、本発明の一般式 (I) で表される化合物を有していないか、あるいは感光材料の皮膜 pH が本発明の範囲に属していない試料 106、112、113、115 及び 116 は十分な鮮鋭度を有しているが、露光温度依存性が著しく悪化しており、これらも実用に耐えない。

【0347】

従って、本発明のハレーション防止層があり、本発明の一般式 (I) で表される化合物を含有し、かつ感光材料の皮膜 pH が本発明の範囲に属している試料 117～127 で、初めて高鮮鋭度であり、更にラボでの感光材料の取扱い性、すなわち、感光材料の露光時の環境（温度）に対して安定であり、また処理工程の簡易化が可能なハロゲン化銀カラー写真感光材料を得ることができる。さらに、シアンカプラーの少なくとも 1 種を本発明の一般式 (A) で表されるカプラーにすることで、上記の効果が強調されていることも明らかである。

【0348】

実施例 2

実施例 1 で作製した試料について、現像処理時に実施例 1 で用いた簡易化した ECP-2 プロセスから、更にプレバス浴とそれに続く水洗浴を省略した処理工程にて現像処理を行った。

このとき、試料 101 は、黒色レジンバックの除去が不完全、かつ発色現像浴

をカーボンの粒子で汚染し、他の試料の正常な発色現像処理を不可能にした。

一方、試料 102～127 は、このより簡略化された処理工程でも、実施例 1 と同様に問題なく現像処理が行え、実施例 1 と同様なテストにおいても同様の結果を得た。

また、試料 123 と 125 に対して、それぞれ第 3 層と第 5 層中のハロゲン化銀乳剤粒子のハロゲン化銀組成を $\text{Br}/\text{Cl} = 25/75$ から第 3 層中の乳剤粒子は $\text{Br}/\text{Cl} = 0.9/99.1$ 、第 5 層中の乳剤粒子は $\text{Br}/\text{Cl} = 1.5/98.5$ に置き換えた試料 128 と 129 を作製し、同様な試験を行ったところ、試料 123 と 125 に対して更に安定な露光温度依存性を示すことがわかった。

従って、本発明による試料は、簡易化された処理工程においても、十分な性能を発揮できる。

【0349】

実施例 3

実施例 1 で作製した試料 117～127 および実施例 2 で作製した試料 128、129 に対して、それぞれ第 1 層中の塗布量を 2.1 倍、第 3 層中の塗布量を 1.6 倍および第 5 層中の塗布量を 1.3 倍にしたことのみ異なる試料 130～142 を作製し、実施例 1 と同様の試験を行ったところ、実施例 1 と同様な結果が得られた。

【0350】

【発明の効果】

本発明により、高鮮鋭度であって、更にはラボでの感光材料の取扱い性、すなわち感光材料の露光時の環境（温度）に対して安定であり、また処理工程の簡易化が可能となった。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社

【書類名】 要約書

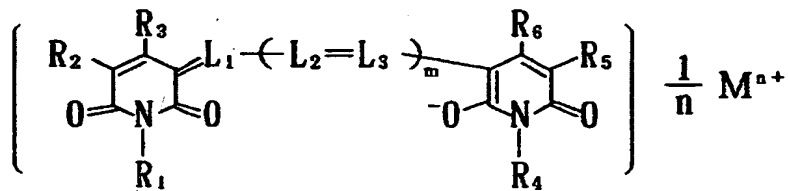
【要約】

【課題】 高鮮鋭度であり、ラボでの感光材料の取扱い性、すなわち感光材料の露光時の環境（温度）に対して安定であり、また処理工程の簡易化が可能なハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【解決手段】 透過型支持体を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、いずれかの層に少なくとも1種の下記一般式（I）で表される化合物を含有し、該非感光性親水性コロイド層の少なくとも1層に40℃以上の熱処理工程を経て調整された、解離性水素を有する染料の固体微粒子分散物を含み、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の皮膜pHが4.6～6.4である。

一般式（I）

【化1】



（置換基の定義は、本文中に示す。）

【選択図】 選択図なし